

Reutilització dins del procés de fabricació de ciment dels llots residuals de la indústria de fosfat dicàlcic

Treball fi de grau Ciències Ambientals

Universitat Autònoma de Barcelona



Empresa:

clinker@uab.cat

Autors:

Silvia Borrull Riera

Carolina Villa González

Tutors

Almudena Hierro Gutiérrez

Jordi Garcia-Orellana

Cristina Palet Ballús

Bellaterra, 22 JUNY 2016



Reutilització dins del procés de fabricació de ciment dels llots residuals de la indústria de fosfat dicàlcic

Autors :

Sílvia Borrull Riera, Carolina Villa González

Tutors :

Jordi Garcia-Orellana, Almudena Hierro Gutiérrez, Cristina Palet Ballús



Es permet la reproducció total o parcial, la comunicació pública de l'obra i la creació d'obres derivades, sempre que no sigui amb finalitats comercials i que es distribueixin sota la mateixa llicència que regula l'obra original. Cal que es reconegui l'autoria de l'obra original.

Cites recomendades :

Borrull-Riera S., Villa-González C., “Reutilització dins del procés de fabricació de ciment dels llots residuals de la indústria de fosfat dicàlcic”. Treball fi de grau. Universitat Autònoma de Barcelona. 2017.



“Recordarás algo de lo que leas, bastante de lo que oigas, mucho de lo que veas, y todo lo que hagas”

John Little B.

Agraïments

Aquest projecte ha sigut possible gràcies als nostres tutors, la Dra. Almudena Hierro i el Dr. Jordi Garcia-Orellana. Donar-los les gràcies per poder realitzar-lo i poder adquirir tant els hàbits al laboratori com els coneixements necessaris. Gràcies també per tots els consells i ànims que ens han transmès al llarg del projecte.

Donar-li les gràcies també a la Dr. Cristina Palet per la seva ajuda en els anàlisis de metalls i per ensenyar-nos tant les tècniques de preparació com els processos analítics de les mesures per espectrometria de massa en plasma acoblat inductivament (ICP-MS).

També agrair a tot el departament de física de les radiacions de la Universitat Autònoma de Barcelona per ajudar-nos en les tècniques instrumentals i per facilitar-nos la nostra estança durant el projecte.

Per últim donar les gràcies a les nostres famílies i amics que ens han donat ànims i ens han ajudat en tot moment.

ÍNDEX

Capítol I

1. Antecedents	1
1.1. Residus en l'entorn social	1
1.1.1. Història i evolució dels residus industrials.	1
1.1.2. Gestió i reutilització dels residus industrials. Economia circular	2
1.1.3. Normativa residus: ajudes i possibilitat de mercat. Economia circular	3
1.2. Concepte NORM	5
1.2.1. Definició	5
1.2.2. Indústries NORM	6
1.2.3. Mercat legal i normatives	9
1.3. El ciment i la indústria cementera	11
1.3.1. El ciment.	11
1.3.1.1. Tipologies i classificacions.....	11
1.3.1.2. Procés de producció del ciment. Portland.....	12
1.3.1.3. El ciment blanc	17
1.3.1.4. Legislació.....	18
1.3.1.5. Indústries que utilitzen el ciment blanc a Espanya	18
1.4. La indústria de Flix	20
1.4.1. Empresa ERCROS	22
1.4.1.1. Localització i descripció de la planta	22
1.4.1.2. Processos de fabricació	24
1.4.1.3. Residus. Llots de Flix.....	25

Capítol II

2. Justificació	27
3. Objectius.....	28
3.1. Objectius generals	28
3.2. Objectius específics	28
4. Materials i mètodes	29
4.1. Treball al laboratori	31
4.1.1. Tractament de mostres	31
4.1.2. Determinació de radionúclids	32
4.1.2.1 Espectrometria alfa	32
4.1.2.2 Espectrometria gamma	44
4.2. Determinació de metalls	46
4.2.1. Introducció.....	46
4.2.2. Equipament i calibratge.....	48
4.2.3. Mètode analític	50
4.3. Difracció de RX i anàlisi per Rietveld	51
4.3.1. Introducció.....	51
4.3.2. Equipament i calibració.	53
4.3.3. Mètode analític.....	54

Capítol III

5. Resultats i discussió.....	55
5.1. Anàlisi tèrmic.....	55
5.2. Caracterització mineralògica.....	58

5.2.1. Difracció raig X i anàlisi de Rietveld.....	58
5.3. Determinació de metalls.....	61
5.4. Determinació de radionúclids.....	65
5.4.1. Comparativa i Índex de construcció de materials.....	74
5.5. Viabilitat d'exploració econòmica dels llocs.....	78
5.5.1. Viabilitat de mercat per la indústria cimentera.....	82

Capítol IV

6. Conclusions.....	85
---------------------	----

Capítol V

7. Propostes de millora.....	87
7.1. Línies estratègiques i accions.....	87
7.2. Fitxes d'accions	88

Capítol VI

8. Referències i bibliografia	95
-------------------------------------	----

Documents tècnics

9. Programació	99
10. Pressupostos	100
11. Petjada de carboni.....	101
12. Article científic.....	104

Índex de figures :

Capítol I:

<i>Figura 1: Series del ^{222}Th i de ^{238}U.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2: Esquema general del procés de producció de ciment.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3: Fabrica Ercros a Flix.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 4: Descrició de la planta Ercros a Flix.....</i>	<i>24</i>

Capítol II:

<i>Figura 5: Esquema metodològic.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 6: Pesada de les mostres a la balança analítica.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 7: Vista exterior (esquerra) i interior (dreta) de l'equip Mars Xpress amb els tubs de tefló utilitzats pel tractament de les mostres.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 8: Resina d'extracció cromatogràfica (UTEVA).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 9: Estructura de la resina UTEVA.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 10: Resines d 'extracció cromatogràfica (UTEVA) disposades en columna per la extracció de radionúclids.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 11: Esquema de les resines d 'extracció cromatogràfica (UTEVA).</i>	<i>38</i>
<i>Figura 12: Planxetes utilitzades per la disposició de Po.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 13: Intercanvi catiònic entre la banda de conducció i la banda de valència d'un material semiconductor</i>	<i>41</i>
<i>Figura 14: A dalt un Detector semiconductor de silici (Ortec, Model GMX-20190 amb una resolució pel ^{60}Co del 1.82keV) i a sota un esquema del procés.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 15: Detector de Germani d'alta puresa (HPGe) (Model: Gambera).</i>	<i>45</i>
<i>Figura 16: Esquema d'un espectròmetre de massa amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS).....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 17: Entorxes, línies de gas i bobines de radiofreqüència.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 18: Màquina d'espectrometria de massa en plasma acoblat inductivament (ICP-MS) Model: VG Plasma Quad ExCell and XSeries 2. Companyia: Thermo Scientific..</i>	<i>48</i>
<i>Figura 19: Importància del control sobre la temperatura.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 20: Llei de Bragg.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 21: Màquina de difracció de RX marca Bruker D8 Advance</i>	<i>53</i>

Capítol III:

<i>Figura 22: Anàlisi de la pèrdua de massa de la mostra FL-2012 en funció de les diferents temperatures.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 23: Mostra abans i després d'elevat la temperatura.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 24: Difractograma qualitatiu de la mostra FL-2012 abans (A) i després (B) d'elevat la temperatura.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 25: Difractograma qualitatiu de la mostra FL-2015 abans (A) i després (B) d'elevat la temperatura.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 26: Difractograma qualitatiu de la mostra FL-2016 abans (A) i després (B) d'elevat la temperatura.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 27: Difracció de RX. Caracterització mineralògica.....</i>	<i>60</i>

<i>Figura 28: Percentatge de fluorita en les diferents mostres abans i després de la incineració.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 29: Determinació de metalls per ICP-MS en llocs de l'any 2012.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 30: Determinació de metalls per ICP-MS en llocs de l'any 2015.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 31: Determinació de metalls per ICP-MS en llocs de l'any 2016.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 32: Activitat del ^{238}U en les mostres dels diferents anys (Bq.Kg^{-1}) abans i després d'incinerar-les a 1100°C.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 33: Activitat del ^{234}U en les mostres dels diferents anys (Bq.Kg^{-1}) abans i després d'incinerar-les a 1100°C.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 34: Activitat del ^{230}Th en les mostres dels diferents anys (Bq.Kg^{-1}) abans i després d'incinerar-les a 1100°C.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 35: Activitat del ^{226}Ra en les mostres dels diferents anys (Bq.Kg^{-1}) abans i després d'incinerar-les a 1100°C.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 36: Activitat del ^{210}Po en les mostres dels diferents anys (Bq.Kg^{-1}) abans i després d'incinerar-les a 1100°C.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 37: Activitat del ^{232}Th en les mostres dels diferents anys (Bq.Kg^{-1}) abans i després d'incinerar-les a 1100°C.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 38: Activitat del ^{228}Ra en les mostres dels diferents anys (Bq.Kg^{-1}) abans i després d'incinerar-les a 1100°C.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 39: Activitat del ^{40}K en les mostres dels diferents anys (Bq.Kg^{-1}) abans i després d'incinerar-les a 1100°C.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 40: Comparativa de les concentracions en Bq.Kg^{-1} pels diferents radionúclids de la mostra del 2016 i els resultats obtinguts en la línia de llocs generals del procés de producció del fonsat dicalcic.....</i>	<i>75</i>

Índex de taules :

Capítol I:

<i>Taula 1: Tipus de ciment. Font: Norma UNE-EN 197-1:2000.....</i>	<i>12</i>
<i>Taula 2: Components minerals majoritaris al ciment Portland:</i>	<i>13</i>
<i>Taula 3: Percentatge de les concentracions d'òxids al clinker. Font: IECA</i>	<i>14</i>

Capítol II:

<i>Taula 4: Massa de les mostres de fangs analitzades i massa dels traçadors químics (^{232}U, ^{209}Po i ^{229}Th).....</i>	<i>34</i>
<i>Taula 5: Avantatges i desavantatges de l'espectrometria gamma.</i>	<i>44</i>
<i>Taula 6: Mesures de les masses analitzades per a la determinació de metalls.....</i>	<i>51</i>

Capítol III:

<i>Taula 7: Percentatge de la pèrdua de massa durant la clacinació per any de recolecció de la mostra</i>	<i>57</i>
<i>Taula 8: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques dels radionúclids abans d'elevat la temperatura de clinkerització.</i>	<i>73</i>
<i>Taula 9: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques dels radionúclids després d'elevat la temperatura de clinkerització</i>	<i>73</i>
<i>Taula 10: Valors de l'índex gamma recomanats per la Comissió Europea (RP-122, 1999).....</i>	<i>76</i>
<i>Taula 11: Activitat mitjana i màxima de radionúclids naturals en materials de construcció</i>	

comuns i subproductes industrials emprats en els materials de contruccio en la UE (5).
(Índex de concentració d'activitat (I) ha estat calculat i incorporat a la taula) 77

<i>Taula 12: Concentració dels diferents components per 1 kg de clinker.....</i>	<i>78</i>
<i>Taula 13: Estimació de diferents escenaris del preu/t de fluorita i el seu benefici econòmic.....</i>	<i>80</i>
<i>Taula 14: Concentració de ²²⁶Ra en 1 kg de clinker per les diferents concentracions de llot i de fluorita.</i>	<i>81</i>
<i>Taula 15: Comparativa de les tones de llot necessàries per cobrir les necessitats de fluorita per la producció de clinker a Catalunya en diferents anys.....</i>	<i>82</i>
<i>Taula 16: Tones de llot necessaris per la producció de clinker a Espanya l'any 2011 i la capacitat actual de produir clíinker a Espanya..</i>	<i>83</i>
<i>Taula 17: Proporció de les tones de clinker que es podrien generar a partir de la producció de fangs residuals generada per l'empresa i estimant l'addició de fluorita del 0,2%.</i>	<i>84</i>
<i>Taula 18: Càlculs de les emissions del transport privat generat al projecte. Dades obtingudes a la fixa tècnica de l'automòbil utilitzat.</i>	<i>102</i>
<i>Taula 19: Càlcul de les emissions derivades del consum elèctric.....</i>	<i>103</i>
<i>Taula 20: Càlcul de les emissions procedents de la impressió.....</i>	<i>103</i>

Capítol I

1. Antecedents

1.1. Residus en l'entorn social

S'enten per residu qualsevol substància o objecte del qual el seu posseïdor es vol desprendre o té la intenció o l'obligació de desprendresen. Es defineix un residu industrial com el resultat dels processos de fabricació, transformació, utilització, consum, neteja o de manteniment generats per l'activitat industrial. (*Llei 22/2011, del 28 juliol*).

1.1.1. Història i evolució dels residus industrials

L'evolució dels residus industrials va molt lligada a la percepció social que es té d'aquests. Els residus són un resultat lògic dels nostres sistemes de producció, i la percepció que es té d'aquests ha anat variant al llarg dels anys, ha anat evolucionant amb les persones, perquè a mesura que la societat ha pres consciència sobre la seva importància, s'han creat i es continuen creant lleis, tractats i convenis per donar una resposta al problema i buscar eines per gestionar-los i reutilitzar-los.

Els primers indicis de preocupacions ambientals van sorgir amb la conferència d'Estocolm de 1972, on el medi ambient i la preocupació per els residus, va entrar dintre de l'agenda política. Abans d'això ni els governs ni la opinió pública tenien consciència del que suposa per el medi ambient la inadequada eliminació o tractament dels residus derivats de les activitats industrials. Després van sorgir altres documents com la publicació de 1987 del informe de *Our Common Future* (el nostre futur comú) on es tracten temes com el desenvolupament sostenible, el qual queda definit com "Desenvolupament permanent de la humanitat capaç de satisfer també les necessitats de les generacions futures". Cinc anys més tard, l'any 1992 l'Organització de les Nacions Unides (ONU) va promoure la conferència de Río, que serveix com a punt de partida per començar a sentir una preocupació real per el medi que ens envolta i la gestió dels recursos naturals i dels residus causats per l'activitat industrial.

Això ha permès investigar i invertir en noves tecnologies que permeten dia a dia millorar diferents aspectes d'aquesta gestió. Donant resposta a aquestes preocupacions, es treballa cada dia més en l'àmbit dels residus.

1.1.2 Gestió i reutilització dels residus industrials.

L'any 2015, segons la Declaració Anual de Residus Industrials (DARI), només a Catalunya es van generar 3,6 milions de tones de residus industrials, segons les dades declarades per les empreses inscrites al registre de productors de residus industrials. Tot i que la xifra ha tendit a disminuir des de l'any 2008 per la crisi econòmica, en els últims anys, s'ha estabilitzat. Es pot observar per tant que tot i la disminució, encara es una xifra molt elevada. En aquest aspecte és clara la necessitat de potenciar una bona gestió i reutilització d'aquests residus. Encara la majoria de residus segueixen la lògica d'un model econòmic lineal, s'extreu, s'utilitza i es rebutja, per això finalitzen la seva vida útil als abocadors o s'opta per la seva incineració. Deixant darrere seu un consum molt gran d'energia i de recursos, tant per la seva producció com per la seva posterior gestió.

En l'actualitat, la principal via per gestionar residus industrials, és la valorització, aquesta representa el 79,1%, però dins d'aquesta xifra entrarien la valorització en origen, la valorització material externa, la valorització energètica i la gestió de residus com a subproductes. Les activitats industrials que valoritzen més residus, són les metal·lúrgiques, les del paper i les agroalimentàries.

La segona via de gestió és la deposició controlada, que representa el 15,1% de la gestió dels residus industrials.

Per això és important potenciar una bona gestió i reutilització de residus industrials, i que aquesta, cada vegada agafi més rellevància en el panorama actual, ja que vivim en un món amb recursos finits, i no aguantarà indefinidament aquesta lògica. Es necessita donar una resposta a la gran quantitat de residus generada tant per les activitats industrials, com per les urbanes. Encara s'ha de reduir tant la perillositat del residu com la quantitat, així com potenciar-ne la reutilització, perquè la seva vida no segueixi una tendència lineal, sinó circular.

1.1.3. Normativa residus: ajudes i possibilitat de mercat. Economia circular

Sota aquesta premissa l'any 2012, la Fundació *Ellen MacArthur* i desenvolupat per *McKinsey & Company*, van publicar un informe titulat: "Cap a l'Economia Circular: Racionalitat econòmica i de negocis per a una transició accelerada". Aquest informe va donar el tret de sortida per què un canvi en la percepció econòmica del residu comences a agafar forma. Tot i que el concepte no és nou, ja que el terme d'economia circular va sortir per primera vegada l'any 1980 (*Pearce et al. 1989*), ha servit per tornar a posar sobre la taula la necessitat del canvi en la lògica lineal, per substituir-la per una que sigui circular; recurs – producte – recurs reciclat.

L'economia circular es basa en tres principis claus:

- **Primer principi:** Preservar i millorar el capital natural, controlant les existències finites i equilibrant els fluxos de recursos renovables. És a dir, es tracta d'actuar a l'inici, utilitzant recursos de fàcil reutilització, o que ja siguin reutilitzats, i que generin el mínim impacte, per exemple potenciant les energies renovables.
- **Segon principi:** Optimitzar l'ús de recursos fent la rotació de productes, components i materials amb la màxima utilitat en tot moment, tant els cicles tècnics, com els biològics. És a dir potenciar incrementar la vida útil dels productes i fomentar la seva reutilització.
- **Tercer principi:** Fomentar l'eficàcia del sistema descobrint i eliminant les externalitats negatives. Fer un ús més raonable del terreny, disminuir la contaminació atmosfèrica, les emissions tòxiques, etc.

Aquesta nova forma d'entendre l'economia, cada vegada està agafant més rellevància a escala global, i més socis globals en formen i en volen formar part, el que indica que progressivament s'està abandonant l'antic model i s'anirà imposant a aquest. Això obligarà a què moltes empreses comencin a replantejar-se per complet la

seva forma de produir, i també la seva forma de reutilitzar. Els residus deixaran de ser el final d'una cadena de producció per ser l'inici, o una part de la creació d'un altre.

Normativa i ajudes:

La Norma bàsica europea en matèria de residus, és la Directiva 2008/98/CE del Parlament Europeu i del consell del 19 de novembre de 2008 sobre residus. Aquesta directiva es coneguda com la Directiva Marc de residus i té com a objectiu establir mesures destinades a protegir el medi ambient i la salut humana, mitjançant la prevenció o la reducció dels impactes adversos de la generació i gestió dels residus, i la millora de l'eficàcia d'ús. Al punt 4 d'aquesta Directiva, es fa referència a la Jerarquia de residus, que paularà les prioritats de legislació i política sobre gestió i prevenció de residus:

1. Prevenció.
2. Preparació per la reutilització.
3. Reciclatge.
4. Altre tipus de valorització.
5. Eliminació.

Seguint aquesta norma bàsica, tota la resta de lleis i decrets en l'àmbit estatal i autonòmic segueixen aquesta lògica de prevenció i reutilització. A més l'1 de juliol de 2014 va entrar en vigor un nou Reglament pel qual es declaren determinades categories d'ajuda compatibles amb el mercat interior comunitari. Fent possible que per primera vegada els projectes de reciclatge i reutilització de residus es declari compatibles amb el mercat interior, sempre i quan les iniciatives respectin aquesta jerarquia de residus establerta en la Directiva Marc, donant via lliure als Estats per poder concedir ajudes en matèria de reciclatge i reutilització de residus, sense notificació prèvia i aprovació de la Comissió Europea.

Per tant els residus cada vegada tenen més rellevància, i això queda reflectit, perquè tot i la situació de crisi econòmica actual, surten cada vegada més ajudes i iniciatives per a la seva prevenció, reutilització i tractament.

Dins aquest marc, Catalunya, aquest any ha publicat dos convocatòries per subvencions per l'execució de projectes de prevenció de residus i de foment de l'economia circular.

- La convocatòria TES/1274/2016, destinada a empreses i agrupacions d'empreses que realitzin projectes de prevenció, de preparació per la reutilització i de reciclatge de residus industrials. També per projectes d'investigació industrial i desenvolupament experimental aplicats en aquest àmbit. El pressupost es de 1,02 milions d'euros.
- La convocatòria TES/1275/2016, destinada a empreses, agrupacions d'empreses i associacions d'empreses que realitzin altres projectes d'economia circular. Té un pressupost de 350.000 euros.

1.2. Concepte NORM

1.2.1. Definició

El terme “indústries Norm”, de l'anglès *Naturally Occurring Radioactive Material*, es refereix a tota activitat minera o industrial que tingui el potencial d'augmentar la concentració de radionúclids d'origen natural continguts al medi mitjançant els seus processos. Aquestes indústries pre-concentren els radionúclids naturals, tals com ^{40}K i els isòtops procedents de les cadenes de ^{238}U , ^{235}U , i ^{232}Th , conegudes com sèries d'actínids d'urani i tori, respectivament i que es mostren a la figura 1.

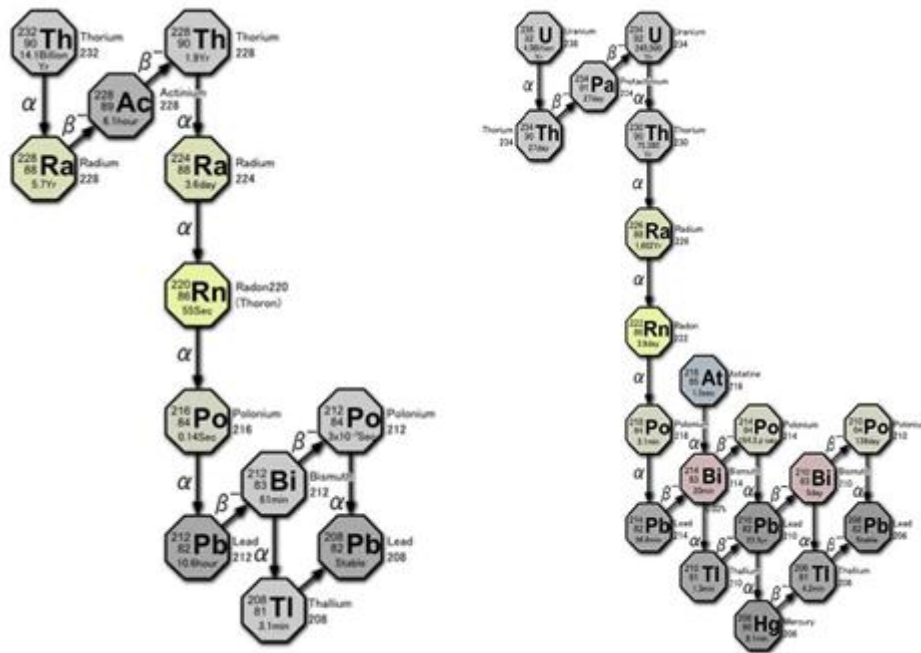


Figura 1: Series del ^{232}Th i de l' ^{238}U

1.2.2. Industries NORM

Els sectors industrials que estan dintre de la indústria NORM han estat identificats per la IAEA i lleugerament modificats a la versió final de la nova directiva europea BSS (*Basic Safety Standards*). A continuació exposarem els diferents sectors industrials NORM, en ordre descendent de prioritat, per ser els més propensos a requerir regulació:

- **Extracció d'elements de terres rares**

Els elements de terres rares s'utilitzen en l'electrònica, la il·luminació, la fabricació d'imants, superconductors i ceràmica, catalitzadors químics, etc. S'extrauen mitjançant processos químics a partir de la monazita, la bastnasita, la xenotima i argiles que continguin terres rares. Aquests minerals contenen nivells de concentracions d'activitat de ^{232}Th entre pocs becquerels per gram fins a diversos centenars. En canvi, els residus i els efluents líquids i gasos dels processos d'extracció, contenen ^{232}Th i/o ^{226}Ra en concentracions d'activitat, significativament superiors als de les matèries primeres utilitzades. Així doncs, l'eliminació i el tractament d'aquests

residus, així com la descàrrega dels efluent líquids que contenen altes concentracions d'activitat de ^{228}Ra , han de ser gestionades sota un control regulador.

- **Producció i ús de tori i dels seus compostos**

El concentrat de tori s'obté de processar la monazita i altres minerals rics en tori. Els materials implicats en els processos de producció tendeixen a tenir altes concentracions d'activitat de tori (o ^{228}Ra), les quals poden donar lloc a riscos de radiació, pel que s'han d'adoptar mesures de protecció radiològica. A més a més, l'exposició al tori també pot ser un perill significatiu, particularment en espais confinats, com per exemple dipòsits d'emmagatzematge.

- **Producció de niobi i ferro-niobi**

La producció de niobi requereix processos químics d'alta temperatura, en canvi la producció de ferro-niobi es du a terme mitjançant una extracció exotèrmica també d'alta temperatura entre el piroclor i la pols d'alumini. L'escòria, tant en el cas de la producció de niobi com de ferro-niobi conté normalment al voltant d'uns $100 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ de ^{232}Th . A més, l'ús d'altres temperatures genera pols que conté ^{210}Pb i ^{210}Po a concentracions d'activitat entre 100 i $500 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

- **Extracció de minerals diferents a l'urani**

Encara que les concentracions d'activitat dels radionúclids d'origen natural en la majoria de les roques no superen significativament el contingut d'un sòl estàndard, en ambients tancats (mines) s'acumula gran quantitat de radó a l'aire (fins $1000 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$). La concentració de radó està influenciada principalment per diversos factors relacionats amb l'entrada de radó a l'aire, l'eliminació de radó de l'aire i el grau d'equilibri entre el radó i els seus descendents.

- **Producció de petroli i gas**

L'aigua continguda en les formacions de petroli i gas conté diferents isòtops dissolts (^{228}Ra , ^{226}Ra i ^{224}Ra) juntament amb els seus descendents, procedents de la roca del jaciment. Quan aquesta aigua es porta a la superfície, amb el petroli i el gas, els canvis de temperatura i pressió poden conduir a la precipitació del radi (sulfats i carbonats de radi) a les parets internes dels equips de producció, així com també als llots i tancs

del procés de producció. Les concentracions d'activitat de radionúclids en aquest procés són molt complicades de predir (van des de nivells insignificants fins a més de $1000 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$).

- **Producció de pigments de diòxid de titani**

Les principals matèries primeres per a la producció de diòxids de titani són la ilmenita ($\text{TiO}_2\cdot\text{FeO}$) i el rútil (TiO_2). Tant la ilmenita com el rútil presenten activitats de les sèries de decaïment de l' ^{238}U i el ^{232}Th inferiors a $2 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ i s'obtenen de les sorres amb minerals pesants que contenen monazita, zirconi, granat i xenotima. El pigment de diòxid de titani és pràcticament lliure dels radionúclids naturals que contenia el mineral, ja que tota la radioactivitat apareix en les aigües dels efluent i residus sòlids. Així doncs, només es troben altes concentracions d'activitat de radionúclids en les incrustacions, concretament ^{228}Ra i ^{226}Ra (<1 a $1600 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$). Per tant, només es requereix atenció reguladora en els casos d'exposició de treballadors.

- **Indústria de fòsfats**

Les roques de fòsfats presenten baix contingut de radionúclids (generalment menor de $3 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) i s'utilitzen com a matèries primeres per a la producció d'àcid fosfòric, fertilitzants i altres productes que contenen fòsfor. La producció d'àcid fosfòric genera grans quantitats de fosfoguiu que conté radi a concentracions d'activitat similars a la de la roca original. D'altra banda, es formen incrustacions que contenen radi a l'interior dels equips utilitzats en el procés, en aquest cas, les activitats són 1000 vegades més elevades que les de la roca original.

- **Indústries de zircó i zircònia (òxid de zirconi)**

El zircó normalment s'obté de les sorres que contenen minerals pesats, aquestes presenten una activitat d' ^{238}U entre 2 i $4 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$. Pel que fa a l'elaboració de l'òxid de zirconi, el principal problema és que es requereixen altes temperatures per fondre la sorra de zircó. La major part del ^{210}Pb i ^{210}Po del material es converteix en fum de sílice, que es retira mitjançant un sistema de recollida de vapors. Per tant, l'exposició dels treballadors a aquests vapors de sílice ha d'estar controlat, ja que aquestes partícules suspeses contenen fins a $200 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ de ^{210}Pb i fins a $600 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ de ^{210}Po .

- **Combustió de carbó**

La combustió del carbó per produir calor i electricitat genera cendres volants i cendres de fons pesat o escòria. Les concentracions d'activitat de radionúclids en la cendra tendeixen a ser significativament més elevades que en el carbó, generalment són superiors a $1 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$. Els radionúclids més volàtils com són el ^{210}Pb i ^{210}Po poden ser acumulats a les cendres volants i a les superfícies internes del bullidor-cremador on es troben concentracions d'activitat de ^{210}Pb en les incrustacions formades (més de $100 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$).

- **Tractament d'aigües**

El tractament d'aigua es practica a gran escala per eliminar els contaminants. Aquests processos sovint eliminen els radionúclids i aquests per tant, s'acumulen als residus. Les concentracions d'activitat d'aquests residus, generalment, no són gaire elevades, només en els casos de tractament d'aigües subterrànies, el radó es pot acumular a elevades concentracions d'activitat en els llocs de treball.

- **Producció d'energia geotèrmica**

Les aigües geotèrmiques són un recurs força utilitzat per escalfar les llars, oficines, granges, etc. Els fluids salins calents dels dipòsits geotèrmics poden tenir un contingut sòlid del 30%. La concentració mitjana de ^{226}Ra en aquests tipus de residus és al voltant d'uns $5 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$.

- **Producció del ciment**

En la producció de ciment s'utilitzen materials que poden contenir uns certs nivells d'urani i tori. Un dels elements utilitzats és el fosfoguix (19% del fosfoguix reprocessat, s'utilitza en la fabricació del ciment), així com també altres. L'activitat d'aquests materials de construcció pot arribar a valors de $0.25 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ d' ^{238}U i Th.

1.2.3. Mercat legal i normatives

Respecte l'àmbit legal d'aquest projecte es troben diferents normatives i lleis que regulen el funcionament i la gestió dels productes NORM.

Primerament explicar la normativa europea referents als residus de NORM. La comunitat Europea de les Energies Atòmica (Euratom), és la que emet les directives, conjuntament amb l'òrgan competent de cada país per formar les lleis i guies de seguretat nuclear.

La Directiva 2013/59/Euratom del 5 de desembre de 2013 és la normativa que es regeix actualment, la qual estableix normes de seguretat sobre la protecció contra perills derivats de la exposició a radiacions ionitzants. També s'hi troba una llarga llista de mesures d'actuació per cada indústria, un seguit d'eines pel control dels magatzems per segellar o no els residus, quines accions realitzar en determinades zones contaminades... Aquesta directiva deroga a totes les anteriors com per exemple les Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom i 2003/122/Euratom.

En aquests tipus d'indústries també s'hi troben normatives estatals, en el nostre cas l'Estat Espanyol, l'òrgan competent que controla els residus és el Consell de Seguretat Nacional, que legisla a través de Reials Decrets. El procés per la generació del document comença amb la Comissió Internacional de la Protecció Radiològica (ICPR) que publica uns documents orientatius sobre recomanacions bàsiques de la seguretat (ICPR-103, 2007). A partir d'aquestes recomanacions es redacten els Estàndards Internacionals de Seguretat Bàsics per la Protecció enfront a les Radiacions Ionitzants (IAEA, 2003 i IAEA, 2006). En funció d'aquests documents s'elabora la Directiva 2013/59/Euratom i es transporta a cada estat membre. En el cas d'Espanya el Reial Decret 1439/2010 del 5 de novembre, és el document més actual referent a les indústries i les seves activitats relacionades amb la radiació atòmica i en especial de la indústria NORM. Aquest Reial Decret modifica el Reglament sobre protecció sanitària per les radiacions ionitzants aprovat pel Reial Decret 783/2001, del 6 de juliol.

En específic, també esta regulada la gestió que segueixen els residus NORM (Ordre IET/1946/2013).

En general, els residus estan regulats per una Declaració Anual de Residus Industrials (DARI), els de les empreses inscrites en els registres segons el Decret 88/2010.

1.3. El ciment i la indústria cimentera

1.3.1. El ciment.

El ciment és un conglomerant hidràulic, un material inorgànic, finament molt que barrejat amb aigua, forma una pasta que forja i s'endureix mitjançant reaccions i processos d'hidratació i que, una vegada endurit conserva la seva resistència i estabilitat fins i tot sota l'aigua [IECA (l'Institut Espanyol del Ciment i les seves Aplicacions)]. És per tant un dels materials més importants en la construcció, ja que actua molt bé com a conglomerant.

1.3.1.1. Tipologies i classificacions

Els ciments es classifiquen de moltes maneres, ja que existeixen moltes tipologies; segons els seus components, segons el tipus i segons la seva resistència.

Classificació segons la Instrucció per a la recepció de ciments RC-97:

- Ciments comuns (Norma UNE 80.301:96).
- Ciments resistents als sulfats i/o l'aigua de mar (Norma UNE 80.303:96).
- Ciments blancs (UNE 80.305:96).
- Ciments de baix escalfor d'hidratació (UNE 80.306:96).
- Ciments per usos especials (UNE 80.307:96).
- Ciments d'aluminat de calci (UNE 80.310:96).

Dintre de la classificació anterior, ens centrarem en la classificació de ciments comuns per la Norma Europea UNE-EN 197-1:2000)(veure Taula 1):

Taula 1: Tipus de ciment. Font: Norma UNE-EN 197-1:2000

Tipus de ciment	Denominacions	Desintegracions
I	Ciment Portland	CEM I
II	Ciment Portland amb additius	CEM II
III	Ciment Portland amb escòries de forn alt	CEM III
IV	Ciment puzolànic	CEM IV
V	Ciment compost	CEM V

L'origen de la denominació del ciment Portland, ve donada perquè el fabricant anglès de ciment *Joseph Aspdin* en 1824 el va inventar, i el va anomenar així per la similitud el ciment amb la pedra de Portland, una pedra molt emprada en la construcció anglesa.

1.3.1.2. Procés de producció del ciment. Portland

A continuació prosseguim a fer una breu explicació del procés de producció del ciment Portland, que és el més comú i el més estès en l'àmbit nacional (taula 2).

a) Les matèries primeres:

El ciment està principalment compost pels següents elements:

- **Pedra calcària** (Carbonat de calci CaCO_3): roca sedimentària, molt abundant, que pot contenir òxids de ferro, fòssils i altres minerals. La calç és la roca més important per la fabricació del ciment, ja que proporciona l'òxid de calci.
- **Argiles:** Principalment compostes per SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , és un mineral procedent de la descomposició de roques que contenen feldspat, és la que dona plasticitat al barrejar-la amb aigua, i també duresa al escalfar-la. Proporciona SiO_2 i Al_2O_3 .
- **Guix:** és una pedra natural, de color blanc, molt rica en sulfats de calci, que permet en la fabricació del ciment, retardar la forja.

Taula 2: Components minerals majoritaris al ciment Portland:

Component:	Abreviació	Formula química	Concentració típica en (%)
Alita	C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	60-70
Silicat bicalcic	C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	10-20
Aluminat tricalcic	C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	5-10
Ferrit aluminat tetracalcic	C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	3-8

b) Etapes de producció de ciment

Aquestes matèries contenen sovint alcalins, alcalinoterris, metalls passants, sulfats, sulfits, clorurs, fosfats en composicions més baixes.

ETAPA 1: Extracció de les matèries primeres.

Primer s'obtenen les matèries primeres per aconseguir la composició desitjada d'òxids metàl·lics per a la producció de clinker. Les argiles, sorres i calç s'extreuen de pedreres o mines normalment properes a la planta de fabricació per estalviar costos de transport. S'extreuen normalment a través d'explosius, i són transportades per camions o per bandes. Depenent del material s'empren diferents sistemes d'explotació i equips d'extracció.

Aquestes matèries primeres es trituren fins a aconseguir mides petites que es puguin processar als molins de cru.

ETAPA 2: Tractament de les matèries primeres, fabricació del clinker.

Depenent de la naturalesa de les matèries primeres i de les condicions, rebran diferents tractaments; la trituració, el fornejat, l'homogeneïtzació, el assecat etc. Les característiques del clínquer vindran donades per la proporció dels òxids emprats i pels seus components mineralògics (*taula 3*).

Taula 3: Percentatge de les concentracions d'òxids al clinker. Font: IECA

Òxids al clinker		Percentatge (%)
Òxid de calci	CaO	60-69%
Òxid de silici	SiO ₂	18-24%
Òxid d'alumini	Al ₂ O ₃	4-8%
Òxid de ferro	Fe ₂ O ₃	1-8%

1. Mòlta:

En aquesta etapa, es vol reduir la mida de les matèries primeres, polvoritzant-les, perquè puguin reaccionar químicament durant la clinkerització.

2. Homogeneïtzació:

Aquest pas es pot donar per via seca o humida depenent si es fa servir aire o aigua. Consisteix a barrejar els diferents materials, fins a aconseguir una pasta prou homogènia perquè en qualsevol porció de la barreja que s'agafi, hi hagi la mateixa concentració dels òxids en les proporcions desitjades. L'objectiu és reduir la mida a un diàmetre de mig mil·límetre. La via seca és la més emprada. Per aquesta via el cru s'agita per injecció d'aire comprimit, aquest sistema és més eficient pel que fa al control químic, i consumeix menys energia, ja que el clínquer requereix menys temps als forns, en canvi amb aigua has d'eliminar l'aigua incorporada per homogeneïtzar les matèries primeres, ja que aquesta és bombejada i després passa als forns.

3. Clinkerització:

Els materials homogeneïtzats, s'escalfen al forn fins temperatures de l'ordre de 1400-1500 °C. Els forns més utilitzats són els rotatoris. S'obté el clinker; petits mòduls gris fosc de 3 a 4 cm.

El clinker és el component principal del ciment, té diverses fases cristal·lines, aleta i bel·lita, les quals són fases del silicat de calci (correspon als òxids CaO i SiO₂). L' Alita és

un tricàlcic fase del silicat (Ca_3SiO_5 i la bel·lita una fase del silicat dicàlcic (Ca_2SiO_4). L'alúmina està formada per CaO i Al_2O_3 purs, és una fase de l'aluminat tricàlcic ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), i finalment la ferrita, formada per CaO pur, Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

Primer es fa un preescalfament, en el qual es fica el cru, en una sèrie de ciclons, per els quals passen gasos calents (1000°C), hi ha un augment de la temperatura que passa de 200°C a 800°C en menys d'un minut. En aquesta fase hi ha un alt contingut de volàtils inorgànics en els gasos, majoritàriament sulfats de sodi i potassi, i clorurs, aquests últims s'han d'extreure perquè poden condensar-se a les parets del pre-escalfador i formar dipòsits sòlids, que dificulten el moviment dels materials.

Després es passa a la calcinació: Els materials calcaris es calcinen al forn rotatori, el cru entra al forn de calcinació, a 800°C quan surt del pre-escalfador. L'energia per la reacció endotèrmica de descarbonització (calcinació), s'obté dels gasos dels forn rotatori, calents i de la combustió addicional de combustible. En aquesta etapa es pot arribar a consumir el 60% del combustible necessari per a la producció de ciment. Aquí es descarbonitza entre el 90-95% i al finalitzar aquesta etapa, el material sòlid entra al forn giratori amb una temperatura de 900°C on es calcina a 1500°C . Després d'aquest pas es passa a refredar la barreja del clínquer. Aquesta etapa és la que consumeix més energia de tot el procés i per tant la més costosa energètica i econòmicament.

Reaccions al clinker:

Zona 1: Temps 0-35 min. Temperatura: $800-1100^\circ\text{C}$.

Descarbonatació. Formació del $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ per sobre els 900°C . Fusió dels compostos fosos, Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

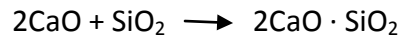
Reacció:



Zona 2: Temps 35-40minuts. Temperatura: $1100-1300^\circ\text{C}$.

En aquesta fase, es donen les reaccions exotèrmiques i de formació de silicats secundaris, com els següents:

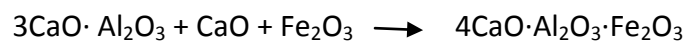
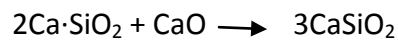
Reacció:



Zona 3: Temps 40-50minuts. Temperatura: 1300-1450-1300°C.

Es dona la síntesi i la reacció dins la massa fossa per formar silicats terciaris i tetracalcic d'aluminosilicat-ferros.

Reacció:



Zona 4: Temps 50-60min. Temperatura: 1300-1000°C.

Fase de refredament i cristal·lització de les diverses fases minerals formades al forn.

ETAPA 3: La mòlta del ciment.

Consisteix a reduir el clínquer i tots els seus components a pols fina d'una mida inferior a 150 µm. Aquesta es realitza en molins de boles, que són tubs cilíndrics dividits en càmeres que giren a gran velocitat amb diverses mides de boles d'acer al seu interior.

Després d'aquesta etapa s'emmagatzema i es manté en agitació per evitar la seva separació o decantació.

- Emmagatzematge o subministrament: Després de tot el procés, s'envasa en bosses de paper de 25 o 50 kg (han de complir requisits d'impermeabilitat i resistència) o també es pot donar el subministra a granel.

L' emmagatzematge dels sacs de ciment s'ha d'efectuar en un local tancat. A la figura 2 es pot veure l'esquema del procés.



Figura 2: Esquema general del procés de producció de ciment.

Adició de fluorita al ciment:

La fluorita (CaF_2) és un mineral de la classe dels halurs, el seu ús principal és en la producció d'àcid fluorhídric. A la indústria de l'acer s'utilitza com a fundent, reduint el seu punt de fusió i així ajudant a la seva fabricació reduint el cost energètic.

En el cas del ciment, el procés de clinkerització, és dins la seva fabricació, l'etapa que consumeix més energia. Per accelerar aquest procés s'introdueixen substàncies mineralitzadores o fundents, com en el cas de l'acer, que augmenten la velocitat de formació dels compostos fonamentals del clinker. La fluorita té al mateix temps ambdues propietats, actua d'agent mineralitzador i fundent. Es fa servir principalment en la indústria del ciment blanc ja que aquest no pot contenir òxids que li aportin coloració, com per exemple l'òxid de ferro, que en el ciment tradicional actua de la mateixa manera que la fluorita. Per tant la fluorita s'utilitzarà principalment per aquest compost, però també pot fer d'agent mineralitzador en els ciments grisos.

S'ha demostrat que la quantitat òptima i necessària perquè pugui actuar és entre el 0,2% i el 1%. (A. Palomo et al). En aquestes proporcions s'han obtingut resultats que demostren que accelera la formació de silicats, i redueix la temperatura de descomposició del CaCO_3 . D'aquesta manera es redueix fins a un 40% el consum de combustible emprat durant la clinkerització.

1.3.1.3. El ciment blanc

El ciment blanc és un tipus de ciment Portland. S'aconsegueix aquesta tonalitat blanca perquè durant la seva fabricació s'eliminen els òxids de ferro de la seva composició. Com major és la quantitat eliminada, més blanc s'aconsegueix el ciment. A

part d'eliminar els òxids de ferro, s'ha de controlar el procés de producció perquè no es contamina.

Està compost principalment per la calç, el caolí, que és un tipus d'argila blanca amb un alt contingut d'alúmina, i s'utilitza la fluorita o criolita per substituir els òxids de ferro.

Es consideren ciments blancs els que pertanyen als grups I i II, sempre i quan les addicions no superin el 25% en massa i el seu índex de blanc ha de ser igual o superior al 75%.[Segons s'especifica en la norma UNE 80.305:96].

Les diferències amb el ciment gris, en l'àmbit pràctic, són que aquest tipus de ciment necessita més aigua per elaborar la pasta o morter i també el seu temps de forjat, és menor en el cas del ciment blanc que en la resta de varietat de ciments grisos. També és molt important destacar que té uns costos de producció superior als del ciment gris, i es fa servir per obres en les quals es vols deixar el ciment a la vista, perquè té un acabat més estètic que el gris i un acabat més acurat, mantenint totes les característiques del gris.

És del interès de l'estudi perquè per la seva composició i el seu procés de producció, és el que es pot fabricar amb una major proporció de fluorita i és en el que ens centrarem més en aquest estudi.

1.3.1.4. Legislació:

Els ciments a Espanya, vénen regulats per "la instrucció per la recepció de ciments RC-08", aprovada per al Reial Decret 956/2008 del 6 de juny.

La UNE 80.305:2001 sobre ciments blancs. Defineix els ciments blancs i els seus constituents, fixa la seva composició, resistència i les seves condicions de blancor.

1.3.1.5. Indústries que utilitzen el ciment blanc a Espanya

Hi ha moltes empreses que es dediquen a la fabricació de ciment a nivell Estatal, moltes amb el pas dels anys s'han anat fusionant, han estat adsorbides o han creat societats.

Actualment 9 cimenteres són les principals i formen part del IECA (*Instituto Espanyol del Cemento y sus Aplicaciones*):

- A.G. Cementos Balboa, S.A.
- Cementos Cosmos, S.A.
- Cementos Molins Industrial
- Cementos Tudela Veguín (Masaveu Industria)
- Cementos Alfa
- Cementos Lecona, S.A.
- Cementos Portland Valderrivas S.A.
- Cemex España
- Holcim España
- Sociedad Financiera y Minera
- Lafarge Cementos S.A.
- Uniland Cementera

Actualment d'aquestes empreses només quatre produeixen ciment blanc a Espanya; CEMEX Espanya, Cementos Portland Valderrivas S.A, Lafarge Cementos i Cementos Lecona.

CEMEX és de les més potents, el novembre del 2007 va apostar molt fort per la producció de ciment blanc, inaugurant el forn de ciment blanc més gran del món, a Bunyol, València. Aquest centre ha deixat de produir en l'actualitat ha causa de la crisi de la contrucció i en conseqüència la devallada de la producció de ciment.

A Catalunya, les empreses dedicades al ciment, estan agrupades en l'associació professional de fabricants de ciment; Ciment Català.

En formen part les següents empreses:

- Uniland Cementera S.A. (Activa).
- CEMEX España S.A (Tancada: Vilanova i la Geltrú, Parada: Sant Feliu del Llobregat).
- Cementos Molins Industrial S.A.(Activa).
- Lafarge Cementos S.A. (Funcionament reduït).

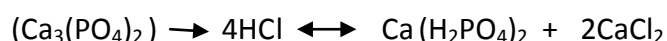
Totes les empreses del llistat, han signat o s'han compromès a intentar fer la seva producció més sostenible.

1.4. La indústria a Flix -Fosfat dicàlcic

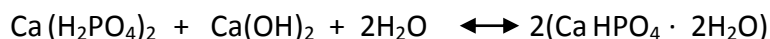
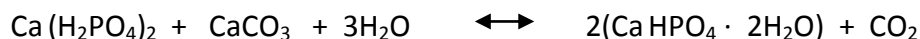
En l'embassament de Flix trobem a una de les bandes del riu, un complex industrial anomenat Societat Electroquímica de Flix (SEQF), fundat el 1897. En els seus orígens el seu funcionament es va centrar en la producció de la sosa emprant mercuri, mitjançant el mètode electrolític. L'any 1973 es va iniciar la producció de fosfat dicàlcic, el qual té un ús com a suplement alimentari inorgànic que conté un 18% de fòsfor i entre un 25 i 30% de calci. Es tracta d'un suplement idoni per complementar la dieta dels animals domèstics i dels animals destinats a la producció de carn com les vaques, ovelles, pollastres... Concretament aquest producte s'obté a partir del mineral fosforita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) d'origen principalment marroquí, el qual té un gran nombre de radionúclids procedents de l' ^{238}U .

El sistema de producció del fosfat dicàlcic es realitza a partir de la digestió de la fosforita mitjançant un atac amb àcid clorhídric diluït sota condicions controlades. Llavors s'obté una solució àcida, que passa per un tractament amb CaCO_3 i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per tal d'aconseguir la seva precipitació a fosfat dicàlcic. Finalment es filtra i se seca. A continuació es presenta amb més detall les reaccions d'aquest procés:

- Reacció que es produeix amb l'obtenció del fosfat monocàlcic:



- Reaccions que es produeixen amb l'obtenció del fosfat dicàlcic:



En el procés també s'obtenen com a subproductes, el fosfat tricàlcic no dissolt més les impureses no solubles de les matèries primeres, formant un residu sòlid (fangs) que s'incorpora als efluentes de la planta. En la història de la planta, aquest residu sòlid va ser abocat al riu de manera incontrolada durant gairebé dues dècades, durant aquest temps, podem dir que a l'any 1992, aquesta planta va ser la principal productora de l'estat espanyol.

Degut a l'aparició d'una normativa mediambiental l'any 1995 respecte al tractament de les aigües residuals urbanes, en el 1996 s'inicià el procés d'una planta de tractaments residuals (EDAR) construïda dins del complex industrial. A partir del funcionament de l'EDAR es va eliminar l'aportació al riu de residus provinents de les plantes de clor alcalí i de fosfat dicàlcic sense un tractament previ.

Per tenir una idea de la quantitat de residu sòlid generat que s'estima en 200 Kg per tona de fosfat dicàlcic produït, s'obté una proporció dividida entre el 35% d'insolubles, el 31% de fluorur de calci i el 34 % de fosfat tricàlcic. Aquests són els principals causants de la contaminació ambiental generada en aquest indret, els quals, un cop abocats al riu es van acumular i concentrar en forma de fangs sedimentats a la riba enfront del complex industrial (Mola M, 2013)

Respecte als fangs, hi ha un estudi recent de Casacuberta *et al.*, 2011, que mostra les activitats mitjanes de dues mostres residuals generades per aquesta planta, les quals contenen $5036 \pm 7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ d' ^{238}U , $6287 \pm 6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ d' ^{234}U i $10090 \pm 8 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ^{230}Th . Aquesta activitat més elevada en el cas del ^{230}Th ens mostra que no hi ha equilibri entre els diferents radionúclids de la cadena de l' ^{238}U , degut al procés industrial i a l'aportació de material NORM. En un altre estudi, es va realitzar un tipus de caracterització radiològica dels fangs sedimentats en l'embassament de Flix, amb un

mostreig a diferents profunditats. Es van trobar activitats màximes de 11723 ± 198 Bq·kg⁻¹ d'²³⁸U, 9361 ± 181 Bq·kg⁻¹ de ²²⁶Ra, i 3500 ± 157 Bq·kg⁻¹ de ²¹⁰Pb. Aquests valors són cent vegades superiors a les activitats mitjanes dels sediments superficials del riu Ebre (20.7 ± 0.9 Bq·kg⁻¹ d'²³⁸U, 23 ± 7 Bq·kg⁻¹ de ²²⁶Ra i 18 ± 1 Bq·kg⁻¹ de ²¹⁰Pb).

1.4.1. Empresa ERCROS

“Ercros” és un conglomerat empresarial del sector industrial fundat fa més d’un segle. Compta amb 11 plantes diferents dedicades a 4 àrees: farmàcia, química bàsica, plàstics i diverses divisions de la química intermèdia, centrada en els formaldehids. La química bàsica i els plàstics gira al voltant del clor.

El 1989 es fusionen ERT S.A. i Cros S.A., creant “Ercros”. Aquesta darrera va ser creada al 1904, quan la central de Flix ja estava en funcionament produint productes relacionats amb el clor, majoritàriament lleixius. En un període de tan sols 20 anys, l’empresa comença l’explotació de potassa a Cardona i inicien la seva expansió fins a comptar amb els 11 centres abans esmentats. Per la seva banda, ERT S.A. és fruit d’una fusió que té lloc al 1972 entre *Unión Española de Explosivos S.A.* i la *Compañía Española de Minas de Río Tito S.A.* El 1987 Cros S.A. esdevé l’accionista majoritari de ERT S.A., s’inicia la fusió de totes dues, i Ercros veu la llum el 1989.

Aquest bagatge li permet situar-se com el primer grup industrial a nivell de química bàsica a l’Estat Espanyol. També destaca a nivell internacional on encapçala els principals mercats del seu àmbit. La meitat de la producció d’Ercros està dirigida al mercat internacional, i es distribueix en 128 països diferents, molts dels quals pertanyen a la UE.

1.4.1.1. Localització i descripció de la planta

- **Localització geogràfica:**

La població de Flix es troba a la comarca Ribera d’Ebre, a Tarragona. Segons l’IDESCAT (2015) té una poblacions de 3754 habitants i una superfície de 116.82 km². Es pot subdividir en quatre unitats de població: la Vila de Flix, la Caseria Riber, el Raval Los

Camellarets i el Raval de la Colònia de la Fàbrica. Totes plegades constitueixen un nucli urbà.

La fàbrica es va situar en aquest emplaçament pel Riu Ebre, es troba a la seva riba, al costat del Pantà de Flix. En aquest sector conforma un meandre típic del curs baix i mitjà dels rius, el qual envolta la vila de Flix. (Fig.3)

La localització de la fàbrica es deu a dos elements principals:

- 1) Bona comunicació per mitjà de vies fèrries
- 2) La presència d'una font d'energia. La desviació realitzada a partir dels meandres del riu donava lloc a un salt d'aigua, i aprofitant l'energia potencial d'aquesta s'obtenia prou energia hidroelèctrica per abastir la majoria de la planta. Actualment, però, la planta s'alimenta de la central nuclear d'Ascó, que hi transmet l'energia a través de la línia d'alta tensió.

Només dues línies de producció romanen actives a tota la planta Ercros: la planta d'electròlisi (Clor) i la planta de fosfat bicàlcic (DCP). Tota la resta estan sent desmantellades. L'alta toxicitat del clor ha obligat a prendre una sèrie de mesures a la planta de fabricació i emmagatzematge que garanteixin la seguretat de les persones en cas de fuga: sistemes de seguretat protocol·laris i la instal·lació de 4 detectors de clor al voltant d'aquesta planta.



Figura 3: Fàbrica Ercros a Flix

- **Descripció de la planta**

La planta dedicada a la fabricació de fosfat bicàlcic (DCP) disposa de dos grans sitges on s'emmagatzema la roca fosfòrica (fosforita) 54 procedent del Marroc i que arriba fins a la planta en tren. Tot seguit s'hi troba l'edifici de reactors format per un total de cinc.

A continuació hi han els decantadors primaris i secundaris que formen part del procés de decantació del fangs de la fracció líquida, tot seguit es produeix la precipitació del fosfat bicàlcic en el decantador terciari. A continuació, dins la zona més central, disposa d'un edifici d'assecat, on també s'hi troben les instal·lacions dels despatxos, laboratori i sala de control. Finalment hi ha l'edifici d'envasatge on s'empaqueta el fosfat bicàlcic en sacs de 25 kg, de 1000 kg o també a granel (carreguen directament en els tancs dels camions).

La planta (Fig.4) també disposa d'una EDAR que rep efluents líquids i fangs procedents de tots els processos de la planta; no és d'ús exclusiu de la fabricació de fosfat bicàlcic.

Aquesta planta pot treballar a diferents ritmes de producció, normalment sol produir entre 220 o 180 tones de DCP per dia i com a màxim pot arribar a fabricar fins a 360 tones/dia (Mulas, 2012).



Figura 4: Descripció de la planta Ercros a Flix

1.4.1.2. Processos de fabricació

Durant el procés de fabricació dels fosfats bicàlcic, la majoria de la roca fosfòrica (PR) es tractada amb àcid clorhídric, generant PRAD (polpa digerida), que es transporta al

tanc de decantació 1. Aleshores el processament es subdivideix en dues línies: la de producció de DCP i la de fangs (Casacubeta *et al.*, 2011).

El producte de la digestió de la roca fosfòrica es trasllada als decantadors de sortida (decantadors primaris). El producte decantat té dues fraccions: una sòlida i una líquida. La fracció sòlida conté CaF_2 , la fracció no dissolta de la roca fosfòrica (NDPR). El resultat de la digestió és transportat al tanc 2. La fracció sòlida és expulsada en forma de fangs (SG-DCP) i la fracció líquida re-circula pel tanc de re-digestió. Els fangs es barregen amb els residus de la planta industrial del costat i es filtren. La fracció sòlida és expulsada en forma de fangs generals (SG-GN), juntament amb la fracció sòlida procedent de la planta de tractament d'aigües i altres residus de les plantes del complex. La fracció líquida es traslladada a una planta de tractament d'aigües juntament amb l'efluent líquid del tanc de decantació 3 (WT-DCP efluent) (Mulas, 2012).

La DPR, la fracció digerida de la roca fosfòrica, conté la majoria del Ca i del P de la roca fosfòrica. Aquesta es dirigida al tanc de precipitació, on s'afegeix CaCO_2 per provocar la precipitació del P_2O_5 de la solució de fosfat. El producte obtingut és una polpa blanca (DCPCR), que es traslladada a una rentadora primer, i a un filtre després, on la fracció líquida es separada de la part no filtrada. La fracció líquida es dirigida als decantadors primaris. Allà, el sobrenedant (WT-DCP) es dirigit a la planta de tractament d'aigües, mentre que la fracció decantada re-circula pel tanc de decantació 1. Aquesta part són els fangs blancs, i constitueixen un dels majors fluxos de recirculació del procés (RE). Al tanc de decantació 1, la modificació del pH afavoreix la precipitació del CaF_2 . El WT-DCP (sobrenedant del tanc 3) és transportat a la planta de tractament d'aigües on, després del tractament, l'aigua efluent és alliberada al riu (WT-GN) i la fracció sòlida és alliberada (SG-GN). Finalment s'obté DCP (fosfat bicàlcic). Les SG-GN es transporten amb camions a l'abocador més proper, ubicat al Racó de la Pubilla (Flix) (Mulas, 2012).

1.4.1.3. Residus. Llots de Flix

El Racó de la Pubilla és un espai al nord de la Vila de Flix, a uns 4 Km de Flix. Es tracta d'una zona de terreny irregular que des de fa anys és el lloc d'emmagatzematge dels

residus produïts per la planta DCP d'Ercros. Té la catalogació de dipòsit controlat de residus no perillosos.

Actualment, els residus obtinguts de la fàbrica són tractats per la planta de tractament i la fracció sòlida és transportada en camions al abocador al Racó de la Pubilla.

Segons alguns autors (Mulas, 2012), les activitats desenvolupades per les empreses en anys anteriors van fer acumular un total de 550.000 m³ de residus amb concentracions altes de metalls, de compostos organoclorats i de radionúclids. En general, serien un total de 360.000 tones de fangs. Entre 100 i 180 tones correspondrien a metalls pesants, entre 8 i 13 de compostos organoclorats i la resta entre 70 i 100 de residus radioactius.

L'emmagatzematge d'aquest residus es duu a terme en dues plataformes antisísmiques de 270 metres cúbics, amb una capacitat per a 16 contenidors cada plataforma. Els residus s'emmagatzemen en sec i es refrigera el material amb gas Heli.

Capítol II

2. Justificació

Actualment, ens trobem amb un panorama on per una banda, hi ha un excés de producció i per tant de residus, una manca de suficients llocs adients pel seu tractament i magatzem i un planeta on els recursos són finits. Per altra banda però, també ens trobem en un moment i un entorn on la consciència social i empresarial, respecte als residus, ha anat adquirint importància i ha anat agafant força. Així neix l'escenari idoni per projectes com aquest, on es busca trobar la viabilitat de reutilitzar un residu industrial perquè formi part d'un material tan comú i tan estès en el seu ús com és el ciment.

A partir de la relació entre la Universitat Autònoma de Barcelona i l'empresa Ercros, situada a Flix, neix l'oportunitat de realitzar aquest projecte, com a mesura econòmica i ecològica de reutilització dels fangs generats per l'empresa. Aquests fangs resultants de l'activitat química de Ercros, rics en radionúclids i elements químics, com seria la fluorita (CaF_2), actualment s'estan emmagatzemant a l'abocador del Racó de la Pubilla, dins la mateixa regió que l'empresa. Per tant ens trobaríem amb un residu, que actualment està categoritzat com no aprofitable.

Paral·lelament, uns anys enrere, es va descobrir que per a accelerar el procés de clinkerització del ciment, que és la fase de producció més costosa energètica i econòmicament, calia addicionar fluorita, perquè actués com a fundent. Així es disminueixen els costos en la producció, i s'aconsegueix un producte menys perjudicial per al medi ambient. El ciment blanc, comparat amb la resta de ciments, és el que té un cost energètic més elevat, però a la vegada, està agafant molta popularitat com a material per excel·lència en construccions modernes.

Per tant ens trobem davant d'una oportunitat de donar una nova vida útil, al residu generat per l'empresa, per actuar com additiu en la fabricació de ciment blanc. Neix per tant de la necessitat de caracteritzar el residu, per al seu ús posterior i també de la importància de buscar alternatives per als residus, perquè seguit emmagatzemant-los indefinidament, no és una opció, i per tant, cal buscar alternatives mediambientalment eficients.

3. Objectius

3.1. Objectiu general

- Estudiar la viabilitat de la reutilització d'un residu industrial com additiu en la indústria cimentera i la seva valorització econòmica.

3.2. Objectius específics

- Estudiar la viabilitat dels llots residuals, obtinguts de la línia de producció de la planta de DCP de l'empresa ERCROS (Flix,) des del punt de vista mediambiental /contaminants mitjançant una caracterització química, mineralògica i tèrmica.
- Analitzar les activitats dels elements de la cadena de semidesintegració de ^{238}U , i de les concentracions dels metalls pesants en mostres de fangs residuals de Flix obtinguts durant els anys 2012, 2015 i 2016.
- Determinar si existeix un augment o disminució de les activitats de radionúclids, de massa i de concentració de metalls al ser sotmesos a les temperatures de Clinkerització.
- Determinar la viabilitat econòmica de la reutilització dels llots com a fluorita en la producció de ciment blanc.

4. Materials i mètodes

En aquests capítol es descriurà de manera detallada la metodologia emprada en el projecte que es desenvolupa en aquest treball fi de grau, juntament amb els instruments i materials utilitzats per aconseguir els objectius proposats. L'esquema de la metodologia es pot veure a la figura 5. Es podria dividir en el mostreig (dels fangs de Flix) i el treball en els laboratoris de radioactivitat de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Les mostres de fangs que s'analitzen en aquest projecte, es van extreure del Racó de la Pubilla, a Flix. El projecte recull l'estudi dels fangs durant diferents temps, concretament fangs generats els anys 2012, 2015 i 2016 i que estan emmagatzemats en les dependències del Departament de Radiacions de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Una vegada tractades les mostres, és dir, assecades i tamisades s'han estudiat les diferents opcions per a mineralitzar les mostres de fang i deixar-les preparades per emprar els mètodes cromatogràfics que ens permetran separar individualitzadament els radionúclids per a la seva posterior identificació i quantificació.

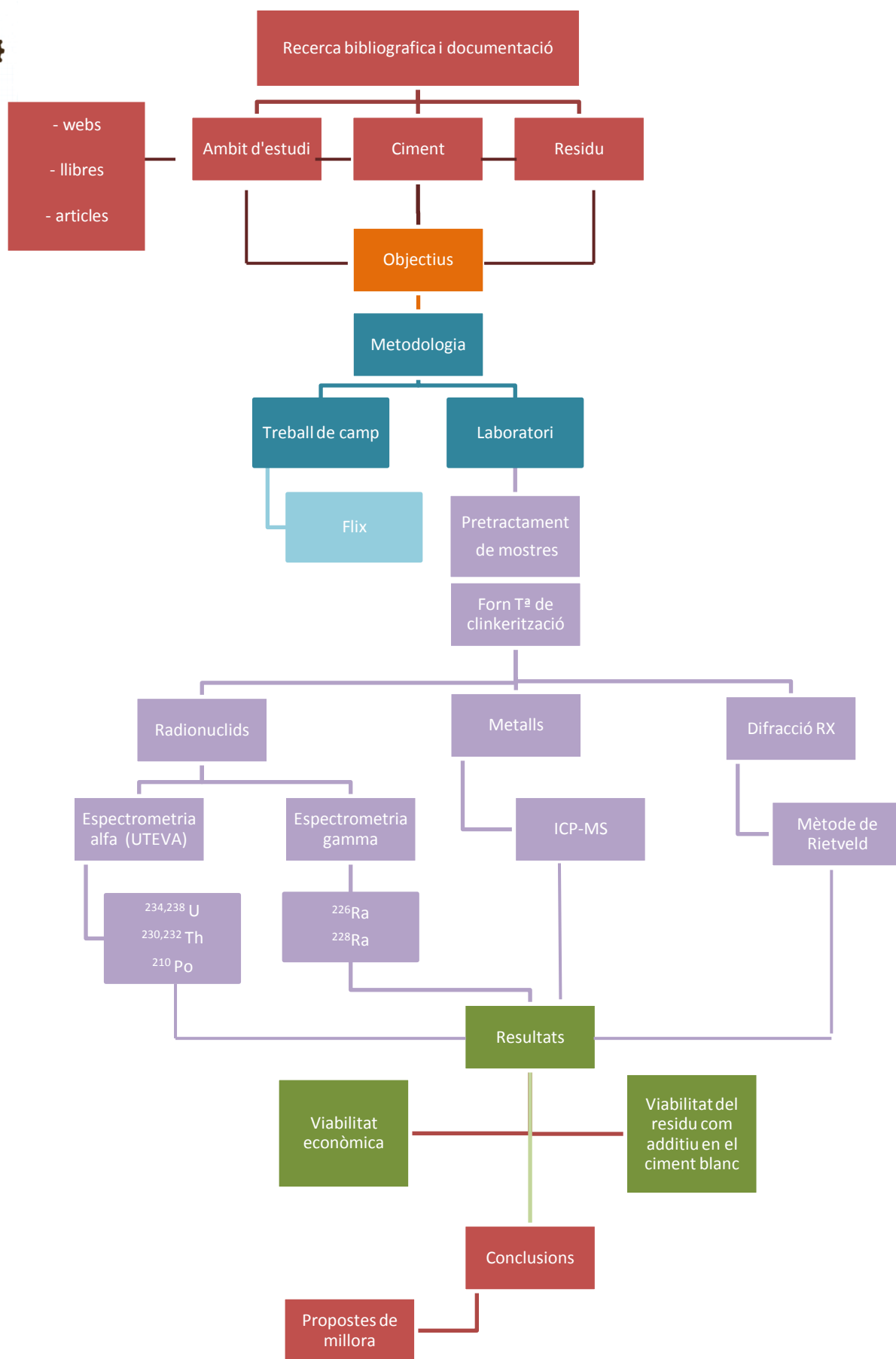


Figura 5: Esquema metodològic

4.1. Treball de laboratori

Aquest projecte vol estudiar la possibilitat de reutilització dels fangs, procedents dels residus de Flix, en el procés de producció de ciment. El treball que es farà al laboratori es basa inicialment en la determinació dels radionúclids d'aquests fangs i posteriorment, una caracterització dels metalls presents mitjançant la tècnica d'espectrometria de plasma acoblat inductivament a l'espectrometria de masses. Finalment es farà un estudi per avaluar les possibles modificacions que es poden produir en la composició mineraològica dels fangs pel procés de clinkerització (> 1000°C), procés al que es veurà afectat el fang en el procés de fabricació del ciment.

En el cas dels radionúclids es determinaran isòtops d' $^{238,234}\text{U}$, $^{230,232}\text{Th}$ i ^{210}Po per espectrometria alfa, prèvia separació individualitzada amb resines d'extracció cromatogràfica (UTEVA) i espectrometria gamma en el cas dels estudis de $^{226,228}\text{Ra}$.

Un cop acabada la caracterització radiològica de les mostres, es passarà a complementar la informació amb la determinació dels metalls mitjançant la tècnica ICP-MS. Finalment, es mirarà la seva estructuració cristal·lina mitjançant la tècnica de difracció de RX (anàlisi de Rietveld).

4.1.1. Tractament de mostres

Com ja s'ha mencionat, les mostres estaven emmagatzemades a les instal·lacions del laboratori del nostre Centre i estaven identificades com: LF2012- Llots Flix 2012, LF2015- Llots Flix 2015 i LF2016- Llots Flix 2016, indicant cadascuna d'elles l'any de processament del fang.

Les mostres que s'han utilitzat ja havien passat un procés de meteorització física per tal de reduir la seva mida a partícules argiloses (< 2 µm) i així facilitar el seu posterior tractament (Lee *et al.*, 2001).

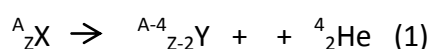
4.1.2. Determinació activitats de radionúclids

Per les característiques dels radionúclids a determinar, s'utilitzarà l'espectrometria alfa per als radionúclids d' $^{238,234}\text{U}$, $^{230,232}\text{Th}$ i ^{210}Po i l'espectrometria gamma pel $^{226,228}\text{Ra}$. Seguidament es farà una breu introducció a cadascuna d'aquestes espectrometries

4.1.2.1. Espectrometria alfa

- **Fonaments de l'espectrometria alfa**

La desintegració alfa va ser el primer tipus de procés radioactiu estudiat ja que els radionúclids naturals que van conduir al descobriment de la radioactivitat eren emissors alfa. Aquesta desintegració és un procés radioactiu que es dona bàsicament per isòtops pesats, amb un número atòmic major a 80. Aquests es desintegren emetent una partícula alfa que és un nucli d'Heli, amb un número màssic de 4 i càrrega +2. El procés de desintegració alfa es pot expressar de manera general a partir de la següent expressió.



Com es pot observar, quan un nucli progenitor, X, emet una partícula alfa, es transforma en els seu descendent, Y, amb un número màssic 4 unitats menor i un número atòmic 2 unitats inferior. Les partícules alfa són monoenergètiques o estan distribuïdes en un interval relativament petit d'energies discretes, que depenen del nucli emissor.

Característiques principals de l'espectrometria alfa:

- Tècnica molt sensible i específica per un gran nombre de radionúclids.
- Es requereix un procediment de separació (evitar elements estranys en la mostra).
- Interferències per l'auto absorció de les partícules alfa.
- Requereix d'una separació cromatogràfica (exemple: separació cromatogràfica, UTEVA o separació per dissolvents orgànics...).
- Anàlisi amb detectors semiconductors de silici.

L'espectrometria alfa és un mètode d'anàlisi que determina les emissions alfa que hi ha en una mostra determinada. És una tècnica específica que requereix la minimització de les partícules alfa que arriben a un detector, situat a una cambra sotmesa al buit. Quan les partícules alfa, arriben al detector, es produeix un senyal elèctric que és captat per un analitzador multicanal, que genera un espectre digital en el que es reparteixen les partícules detectades en funció de l'energia. (Fernández et al., 1990).

Per poder determinar l'activitat de les emissions alfa és necessari aplicar un procediment radioquímic que permeti, per un costat, aïllar l'element per evitar interferències, i per l'altre, aconseguir fonts molt primes per minimitzar la auto absorció característica de les partícules alfa.

- **Mètode radioquímic de separació de ^{210}Po i els diferents isòtops de U i Th**

El mètode utilitzat en aquest treball es troba detallat en dues tesis doctorals en les quals ens hem basat per fer aquest estudi (Casacuberta *et al.*, 1999 i Hierro *et al.*, 2013).

a) Preparació de les mostres

Donat que les bandes energètiques en espectrometria alfa són amples i que per tant poden donar lloc a solapament és necessari prèviament a la seva quantificació individualitzada realitzar un procés de separació dels diferents radionúclids. Si bé hi ha diferents processos, el més emprat actualment és el de les resines d'intercanvi iònic (UTEVA), que permeten mitjançant la utilització d'àcids de diferents concentracions poder separar-los.

Prèviament a la separació amb resines, és necessari procedir a la digestió de les mostres de fang per a poder mineralitzar la mostra i deixar les espècies metàl·liques en estat iònic i solubilitzades. El procés de digestió s'ha dut a terme emprant un equip de microones.

Per dur a terme el mètode de digestió, s'han introduït aproximadament 0.2 g de mostra dels diferents anys, pesades amb la balança de precisió de *Mettler AE 206 DeltaRange* de Resolució 0.0001 g, en tubs de tefló, realitzant l'experiment per

duplicat per tal d'assegurar la viabilitat de les mesures i poder establir la incertesa del mètode. A la taula 4 es poden veure les pesades fetes, mentre que a la figura 6 es pot veure una imatge de la pesada de les mostres.

Taula 4: Massa de les mostres de fangs analitzades i massa dels traçadors químics (^{232}U , ^{209}Po i ^{229}Th).

Identificació mostres	Massa analitzada (g)	Traçadors		
		^{232}U (g) $0,169\pm0.002 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$	^{209}Po (g) $0,407\pm0.001 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$	^{229}Th (g) $0,373\pm0.013 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$
1 LF12-1	0,2020	0,1013	0,1043	0,5097
2 LF12-2	0,2004	0,1071	0,1031	0,5138
3 LF15-1	0,2006	0,1088	0,1081	0,5129
4 LF15-2	0,2001	0,1068	0,1087	0,5156
5 LF16-1	0,2003	0,0977	0,1151	0,5158
6 LF16-2	0,2001	0,1040	0,1110	0,5133

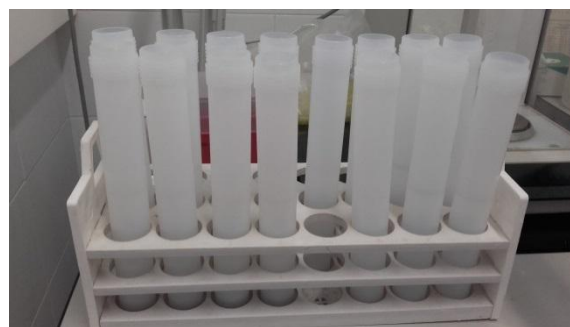
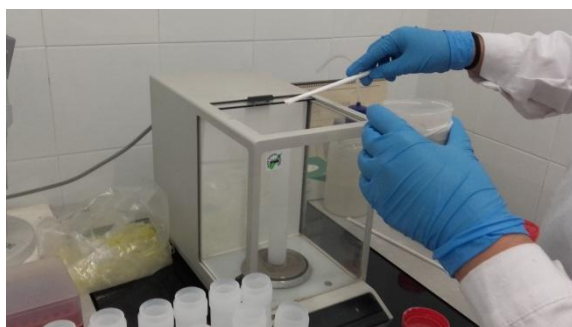


Figura 6: Pesada de les mostres a la balança analítica

Per tal de preparar les mostres per la digestió, s'agafa el tub de tefló amb la mostra pesada i s'introdueixen primerament 3 mL de HF al 40% i després 9 mL de HNO_3 al 65%. A continuació amb l'ajuda d'una pipeta, introduïm diferents traçadors d'activitat perfectament coneguda (taula 4) per tal de poder saber el rendiment químic del procés, principalment el valor de la recuperació que obtenim en el procés cromatogràfic amb les resines UTEVA. En el nostre cas, es van addicionar a cadascun dels tubs els següents traçadors: ^{209}Po , ^{232}U i ^{229}Th . A la taula 4 es poden veure les quantitats de traçadors addicionats.

Una vegada pesades les mostres, els traçadors i els medis en que es durà a terme la mineralització, s'introdueixen les mostres als vasos contenidors del microones *Mars Xpress* (Fig.7), i es selecciona la funció *SEDI 800W*.



Figura 7: Vista exterior (esquerra) i interior (dreta) de l'equip Mars Xpress amb els tubs de tefló utilitzats pel tractament de les mostres.

Una vegada s'ha produït el procés de digestió (15 minuts a 200°C), es treuen les mostres de l'equip de microones, es filtren i es traspassen en vasos de precipitats, cadascun amb la respectiva numeració i es porta a sequedat. Es prepara una solució d'àcid nítric (HNO_3) 3M i s'afegeix uns 5 ml a cadascun dels vasos de precipitat, després es posen a la placa calefactora fins a sequedat. Aquesta procés es repeteix fins a tres cops per tal d'afavorir l'eliminació de l'HF.

b) Separació de isòtops d'U, Th i ^{210}Po mitjançant resines d'Extracció Cromatogràfica (UTEVA)

El mètode de separació cromatogràfica es basa en la utilització de les resines formades per un material inert que es troba recobert amb un comport orgànic específic (Fig. 8). Al pas de la mostra en medi àcid per la resina, els radionúclid d'interès poden ser retinguts per la fase estacionària del cartutx, ja que la majoria d'elements interferents passen sense interaccionar i poden ser eliminats. Després, posant una solució aquosa

àcida fà que els radionúclids elueixin de la resina fins al vas de precipitats, separant així diferents radionúclids de la mostra.



Figura 8: Resina d'extracció cromatogràfica (UTEVA)

Les resines consten de tres parts: el suport inert, la fase estacionaria (que és un compost orgànic extractor lligat químicament al suport) i la fase mòbil, que és la solució que flueix per la resina. El suport inert normalment és de silici o d'algun polímer orgànic, d'uns 50 a 150 μm de diàmetre. En canvi, la fase estacionaria pot estar compost per un o més compostos orgànics extractors i alguns cops acompanyats per un diluent que ajuda a maximitzar les extraccions quan existeix un comportament hidrofòbic en la fase estacionaria. Per últim, la fase mòbil és normalment una solució àcida, com àcid nítric o clorhídric, ja que contenen de forma iònica els elements que van extraient de les mostres. A la figura 9 es pot veure les diferents fases del procés, així com l'estructura molecular de la resina. (Casacuberta *et al.*, 1999 i Hierro *et al.*, 2012).

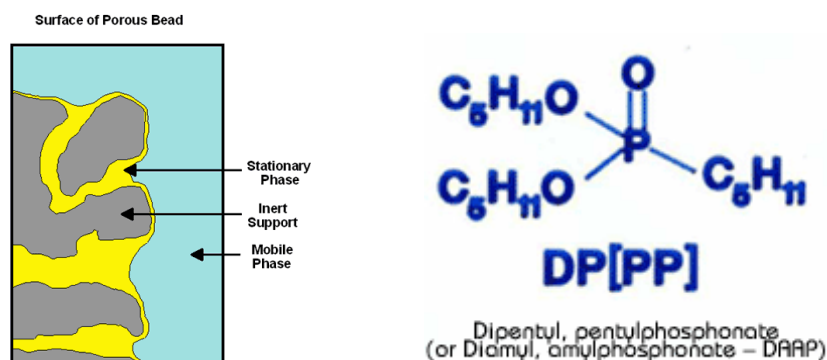


Figura 9: Estructura de la resina UTEVA. Font : Eichrom

Com s'ha comentat anteriorment, després de fer els successius processos de rentat, solubilització i portar-ho a sequedat tres cops (*leachings*), la mostra es porta a sequedat i el residu final es redissolt amb 5 ml HNO_3 3M i es porta a la columna UTEVA, que prèviament ha estat condicionada amb 10 ml d' HNO_3 3M. Una vegada eluïda la mostra fem 3 rentats de la columna amb fraccions de 5 ml d' HCl 3M recollint al final en un vas de precipitats 20 ml on tenim separat el ^{210}Po . Aquesta solució es guardarà per a posterior determinació mitjançant el mètode d'autodeposició. A la figura 10 es pot veure una imatge del procés amb les columnes UTEVA.

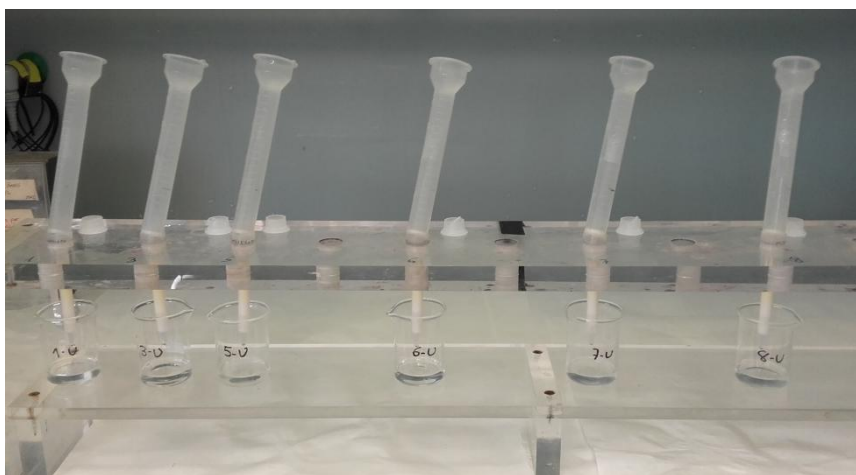


Figura 10: Resines d'extracció cromatogràfica (UTEVA) disposades en columna per la extracció de radionúclids.

El següent pas, és separar el Th i l'U que han quedat retinguts a la resina. Per a separar el Th, primerament afegim 5mL de HCl (9M) per tal d'eliminar restes d' HNO_3 , ja que necessitem fer la separació posterior en un medi diferent. A continuació, ja es pot fer passar per la resina 20 mL d'una solució 5M d' HCl (0.05M en àcid oxàlic). Aquesta segona fracció contindrà els diferents isòtops de $^{230,232}\text{Th}$, on posteriorment es farà la determinació dels isòtops per electrodeposició.

Per últim, s'elueixen de la columna els isòtops d'urani, s'afegeixen 15mL de HCl 0.01M. La solució obtinguda es guarda per la seva posterior electrodeposició. Seguidament, a la figura 11 es mostra un esquema sobre l'extracció.

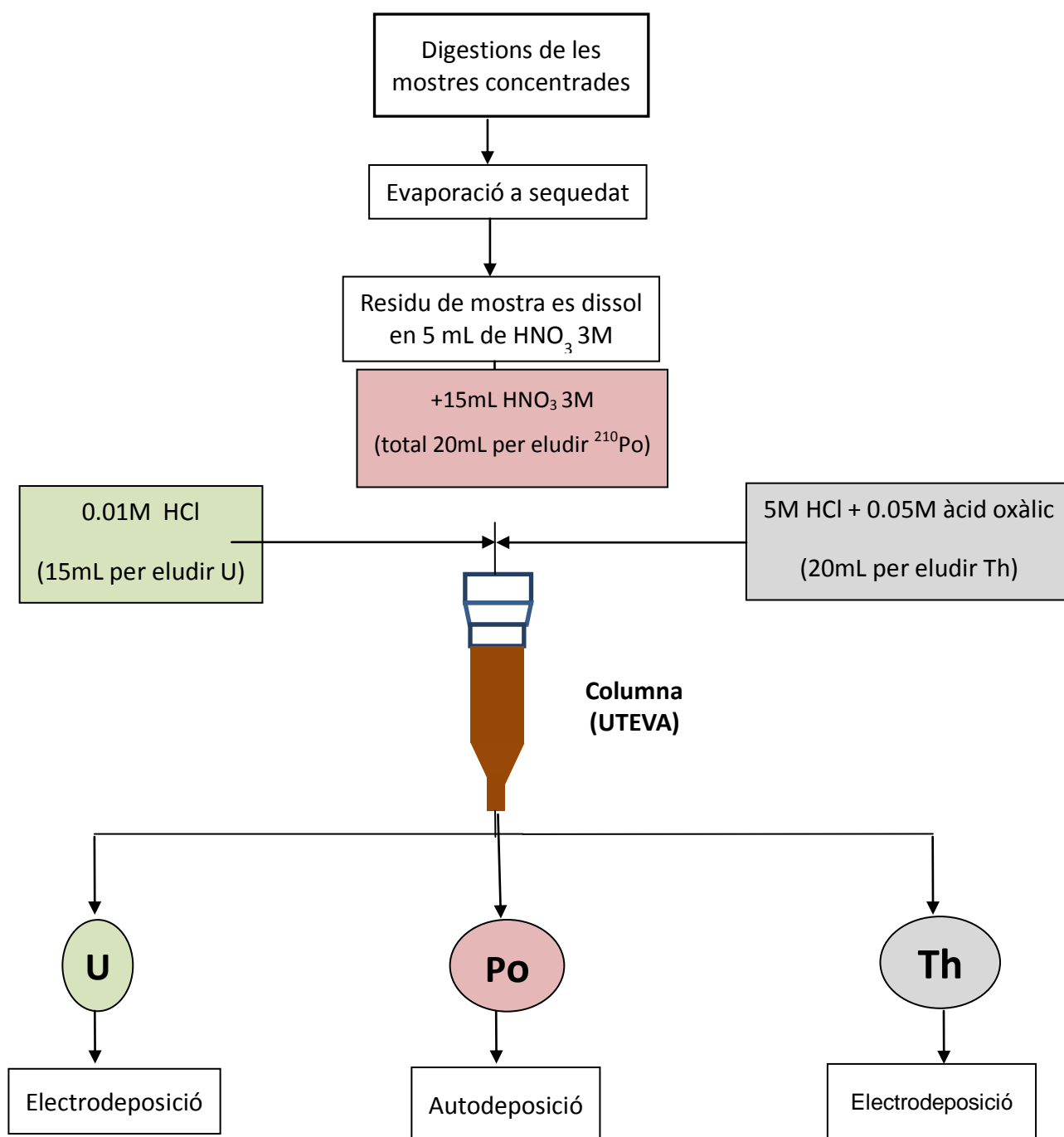


Figura 11: Esquema de les resines d'extracció cromatogràfica (UTEVA).

En el cas de la separació del Th, s'han obtingut resultats poc reproduïbles, per el que s'ha optat per emprar un mètode alternatiu més clàssic com és l'extracció amb TBP (tributillfosfat).

Per aquest procés, s'han posat 5ml de la mostra una vegada extreta amb el microondes i filtrada, en un embut de decantació, s'ha addiciona 5ml de HNO_3 i seguidament 5ml de TBP i s'agita la solució durant 10 minuts. Seguidament es deixa decantar la mescla durant 15 minuts i s'observen dues fases clarament diferenciades, on en la fase orgànica s'han concentrat els radionuclíds de la mostra. El procés es repeteix addicionant 10ml de HNO_3 , agitant 10 minuts i deixant decantar de nou uns 15 minuts.

Per tal de separar el Th, s'afegeix a la fase orgànica, 15mL de HCl, juntament amb 20mL de Xilè, s'agita durant 10 minuts i es deixa decantar durant 10 minuts on tornem a observar les dues fases. La nova fase aquosa és on es troben els isòtops del Th i en la fase orgànica queden els isòtops d' U. Per verificar el procés es repeteix afegint un altre cop 15mL d' HCl, amb la posterior agitació i decantació. Així, és verifica que en la fase aquosa no quedin restes d' U i altres actínids que haurien de ser eliminats perquè podrien crear interferències. Finalment, per acabar d'eliminar les possibles interferències es fa passar la solució per una columna AG-1x88. Inicialment s'acondiciona la columna amb 20ml de HNO_3 8M i seguidament es fan passar 5ml de la mostra, seguides de 3 fraccions de 5ml de HNO_3 . La solució resultat conté el Th lliure d'interferències per lo que es procedeix a la seva detecció.

c) Detecció del ^{210}Po i els isòtops d'U i Th

El procés d'autodeposició, es basa en la deposició espontània del ^{210}Po sobre un material que tingui un potencial redox inferior, com per exemple: Ag, Cu o Ni. El mètode principal va ser elaborat per Flynn als anys 60 (Flynn, 1968) i posteriorment modificat per Asean als anys 70.

Aquest procés té l'avantatge de ser selectiu, de forma que només hi té lloc la deposició espontània del poloni, és a dir que no produeix la deposició d'altres emissors alfa que hagin pogut interferir en la mostra. La solució utilitzada per l'autodeposició

pot contenir altres elements com el radi, el bismut i el ferro. Els dos primers no suposen cap interferència però com s'ha pogut observar anteriorment, el ferro (III) present en solució es pot dipositar sobre la superfície de la planxeta, perdent així energia de les partícules alfa. Per tal de solucionar-ho, tal i com s'ha fet en aquest projecte, s'ha addicionat àcid ascòrbic, de tal forma de que el ferro (III) es mantindrà dissolt en la solució i no es dipositarà a la superfície de la planxeta.

La fracció que conté el ^{210}Po es porta a sequedat en una placa calefactora i el residu final el dissolt amb 80-100mL d'HCl 1M, es posa un agitador per a mantenir la solució en agitació i afavorir la seva autodeposició en les plaquetes de plata. Donat que necessitem que l'autodeposició es realitzi només en una de les cares de la planxeta, s'utilitza un esprai aïllant tèrmic (com una laca) que s'escampa per una de les dues cares de la planxeta així, el poloni només es dipositarà en la cara que no te l'aïllant tèrmic.

A la solució s'afegeix àcid ascòrbic per a reduir el Fe^{3+} a Fe^{2+} i que no reaccioni amb les plaquetes de plata i interfereixi en la determinació de ^{210}Po . El procés d'autodeposició es va dur a terme durant 6-7 hores a una temperatura de 80°C. La imatge del procés es pot veure a la figura 12.

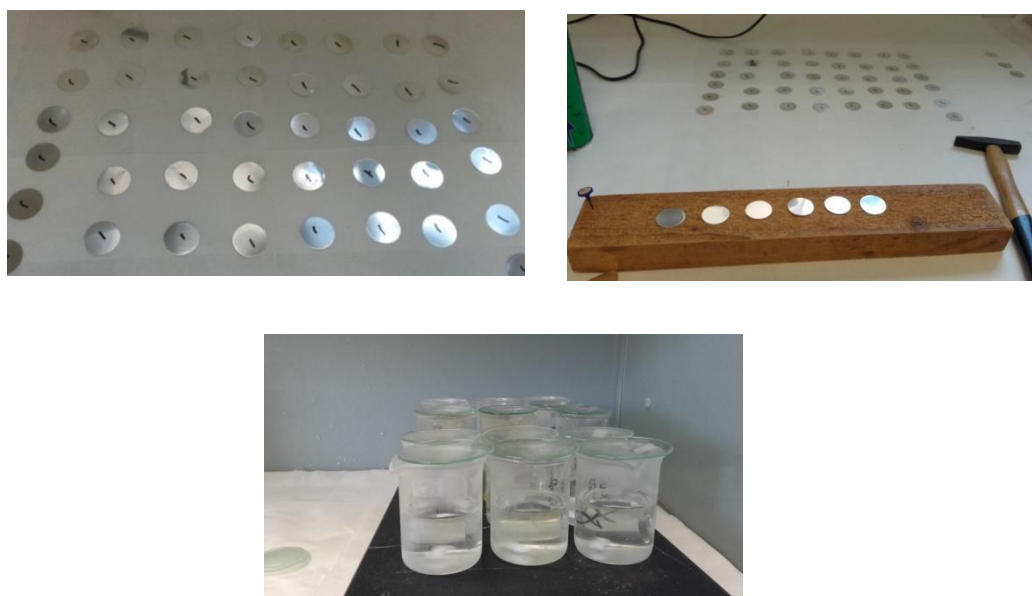


Figura 12: Planxetes utilitzades per la disposició de Po.

Les mostres amb els isòtops d'Urani i Tori es porten a sequedat a la placa calefactora i es preparen pel procés de electrodeposició. En aquest procés d'electrodeposició, els isòtops es dipositen per reducció en una placa de plata que actua com a càtode al fer passar un corrent de 1 A durant aproximadament una hora, tant per $^{238,234}\text{U}$ com pel $^{230,232}\text{Th}$.

Una vegada electrodepositats els isòtops d'U i de Th, sobre la plaqueta de plata, es procedeix a la quantificació mitjançant un detector PIPs. El detector *PIPS (Passivated implanted planar silicon)*, és un tipus de detector de ionització format per semiconductors, en aquest cas de silici, que tenen com a característica que la banda de valència està separada per una diferència d'energia molt baixa (1-5eV) de la banda de conducció. Quan a un semiconductor li arriben radiacions ionitzants procedents de la desintegració radioactiva d'una substància, es produeix la ionització del semiconductor de manera que es generen càrregues elèctriques negatives (electrons) i positives (forats), que donen lloc a un augment de la conductivitat del semiconductor. Si aquest està sotmès a una diferència de potencial, el corrent que circularà i la càrrega recollida seran proporcionals a l'activitat de la substància radioactiva (Annunziata, 2007). Tal i com es mostra en la següent figura 13, quan la radiació incideix en el cristall semiconductor, es produeix parells d'electrons-forats, entre la banda de valència i la de conducció.

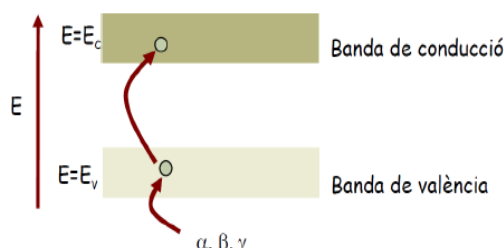


Figura 13: Intercanvi catiònic entre la banda de conducció i la banda de valència d'un material semiconductor

Degut a la baixa diferència d'energia entre les dues bandes és possible que es produeixin salts d'electrons entre les bandes, encara que no hi hagin radiacions. Si s'aplica el camp elèctric en aquests cristalls, sense radiació, no es registrarà el pas del corrent, en canvi en incidir radiació sobre el cristall, aquesta trenca alguns enllaços i genera electrons lliures i forats. Existeixen diferents tipus de semiconductors segons el

tipus d'unió. Podem trobar detectors semiconductors de silici (l'utilitza't en el projecte) per espectrometria alfa i el detector de germani d'alta puresa per l'espectrometria gamma.

Els *PIPS*, són els detectors d'implantació iònica més emprats en els últims anys. Aquest tipus de detectors presenten dos grans avantatges respecte als altres semiconductors, per a la mesura de les partícules alfa: una bona resolució en energia i un fons baix.

Una característica important és que cal recordar que per aquests tipus de detectors es necessita treballar en condicions de buit na les càmeres, per evitar la col·lisió de les partícules alfa emeses per la mostra amb els àtoms de la capa d'aire, ja que es produeix la degradació de l'espectre.

Cada una de les càmeres de detecció es connecta a una cadena electrònica (preamplificador i amplificador) i, aquest a un convertidor analògic-digital (ADC). Aquest últim és el que associa cada una de les senyals analògiques (analitza l'amplitud de l'impuls) a un número digital, convenientment memoritzat per l'analitzador multicanal (MAC) i transforma en el senyal corresponent a cada una de les radiacions produïdes pels radionúclids presents a la mostra. (Fig. 14) (Gutiérrez, 2008)

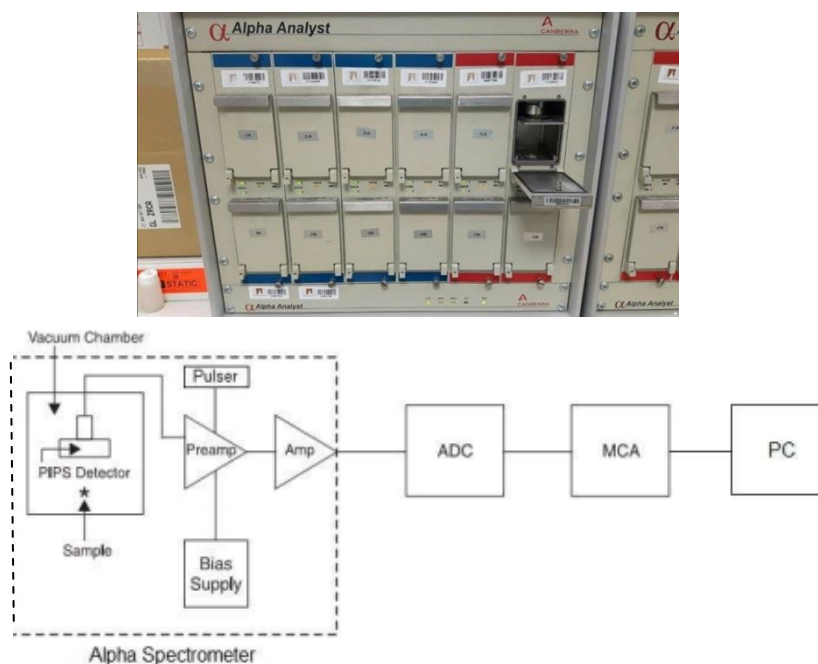


Figura 14: A dalt un Detector semiconductor de silici (Ortec, Model GMX-20190 amb una resolució pel ^{60}Co del 1.82keV) i a sota un esquema del procés.

Hi ha dos paràmetres instrumentals que afecten la resolució de l'espectre alfa, la finestra d'entrada damunt de la superfície del detector i el corrent de fuga baixa, característica dels *PIPS*. En relació amb els paràmetres d'anàlisi podem controlar la puresa de la font, l'àrea de la superfície de la font i el seu espessor, la distància entre la mostra i el detector, i finalment el grau de contaminació permès en la sala de la mostra.

Per tenir una bona resolució i una alta eficiència, el diàmetre de l'origen no pot excedir al diàmetre del detector. Només podem tenir una molt bona resolució quan la distància entre la font i el detector sigui gran, perquè llavors les partícules travessen la capa morta de la superfície del detector, quasi perpendicular amb un mínim de pèrdues energètiques.

És important també una bona calibració dels sistema alhora de garantir la correcta identificació i quantificació de les emissions alfa. La calibració d'energia es basa en que, quan l'energia de les partícules alfa es diposita sobre el detector de polsos energètics, és directament proporcional a l'energia de la partícula. Per tant, la mida de pols s'utilitza per identificar l'energia alfa.

d) Quantificació de les activitats dels isòtops d'U i Th.

Les concentracions de l'activitat per un radionúclid alfa emissor, poden ser calculats per la següent equació:

$$A = \frac{N - F}{tmRq\varepsilon P\alpha}$$

on N, és el recompte total d'emissions alfa en el pic del radionúclid d'interès, en un tems determinat t. F és el numero de pics del radionúclid d'interès, en un t i sense mostra. ε és l'eficiència de recompte i $P\alpha$ és la probabilitat d'emissions alfa. Rq és el rendiment de recuperació del procediment químic calculat.

$$Rq = \frac{N_o - F_o}{tm_oA_o\varepsilon P_o}$$

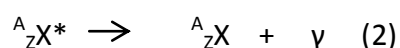
On N_0 és el recompte total en el pic del traçador de l'espectre alfa en un t determinat, F_0 és el numero de comptes en el pic del traçador observat en el temps de recompte t (quan la medició és dona sense cap mostra i A_0 és la concentració de l'activitat del traçador afegit. P_α és la possibilitat d'emissió alfa del traçador i m_0 és la massa del traçador en el t de recompte).

4.1.2.2. Espectrometria gamma

- **Fonaments de l'espectrometria gamma**

Com a conseqüència de la transició radioactiva esmentada anteriorment, el decaïment alfa, un nucli pot quedar en un estat excitat que és altament inestable. Per tal d'assolir l'estabilitat, el nucli té tendència a passar a un estat fonamental. En aquest procés, s'emet radiació electromagnètica i aquesta rep el nom de radiació gamma.

Aquest procés es pot definir a partir de la següent reacció:



En l'expressió anterior X^* representa al nucli en el seu estat i aquest passarà a un altre estat, que pot ser excitat o al seu estat fonamental, emetent radiació electromagnètica. La radiació gamma, igual que les partícules alfa, és monoenergètica i es presenta com a energies discretes. En la següent taula es mostren els avantatges i desavantatges de l'espectrometria gamma respecte l'alfa, (Hierro *et al*, 2012):

Taula 5: Avantatges i desavantatges de l'espectrometria gamma.

AVANTATGES DE γ	DESAVANTATGES DE γ
No es destrueix la mostra	Materials i mètodes més complexos
Es poden mesurar diversos isòtops simultàniament en un mateix espectre.	L'eficiència de detecció varia amb l'energia auto absorció de la gamma
L'eficiència dels detectors només depèn de paràmetres físics	És requereix gran quantitat de mostra per fer l'anàlisi

Per tal d'analitzar les emissions gamma s'utilitza uns detectors semiconductors de germani. Aquests detectors estan formats per sòlids cristal·lins semiconductors i són ionitzats com a conseqüència dels raigs gamma procedents de la desintegració dels radionúclids presents a la mostra, que interaccionen amb el detector produint polsos de diferents amplituds , proporcional a l'energia del fotó gamma. El detector que és més utilitzat actualment és el detector de germani d'alta puresa o intrínsecs (HPGe).

El detector consta de moltes parts, a la part inferior es troba el *dewar*, que és on està el detector submergit en nitrogen líquid. L'element de detecció es manté en una posició fixa gràcies a un suport (*holder*) que està aïllat tèrmicament i connectat mitjançant un dit de coure fred. Aquest dit transfereix la calor des del detector al dipòsit de nitrogen. El suport de detector i l'embolcall extern del buit (*endcap*) són prims per tal d'evitar l'atenuació dels fotons de baixa energia. La mesura està controlada per un analitzador multicanal de 16K que es basa en avançades tècniques de processat de senyals digitals, (Semizhon *et al.*, 2010). Aquest combinat amb un ordinador, és una estació de treball d'espectroscòpia completa que permet analitzar i gestionar les dades analítiques amb elevada precisió (Fig. 15)

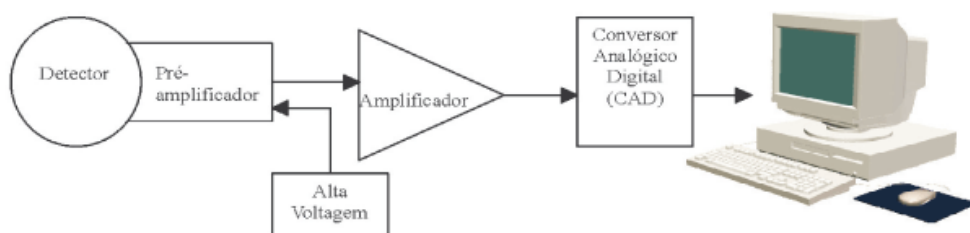


Figura 15: Detector de Germani d'alta puresa (HPGe) (Model: Gamberra).

- **Preparació de les mostres per la seva mesura en espectrometria gamma**

En primera instància, es realitzaria el pretractament de les mostres que consta de fraccionar i assecar a uns 80°C. A continuació es segueix amb la numeració d'aquestes, seguint els mateixos codis que en els processos anteriors.

Les mostres que van ser assecades es posen al refredament dins d'uns pots, de polipropilè de 100 cm³ i amb una geometria adequada per les mesures de l'espectrometria gamma. Després es cella el pot amb cinta adhesiva i són emmagatzemats durant tres setmanes per assegurar l'equilibri entre ²²⁶Ra i els seus fills de vida curta.

4.2. Determinació de metalls per ICP-MS

4.2.1. Introducció

L'espectrometria de massa en plasma acoblat inductivament és conegut com ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Aquesta tècnica d'anàlisi permet determinar la majoria de metalls i fins i tot té la capacitat de discriminar els isòtops d'alguns metalls. La tècnica permet determinar-los a baixos límits de detecció, per la qual cosa és una tècnica molt emprada per a la caracterització de metalls en la majoria de mostres.

En l'equipament d'un ICP-MS es poden identificar cinc parts (fig.16): introducció de mostres, generació de ions (plasma), interfase de condicionament, discriminador de ions (quadrupol) i el detector.

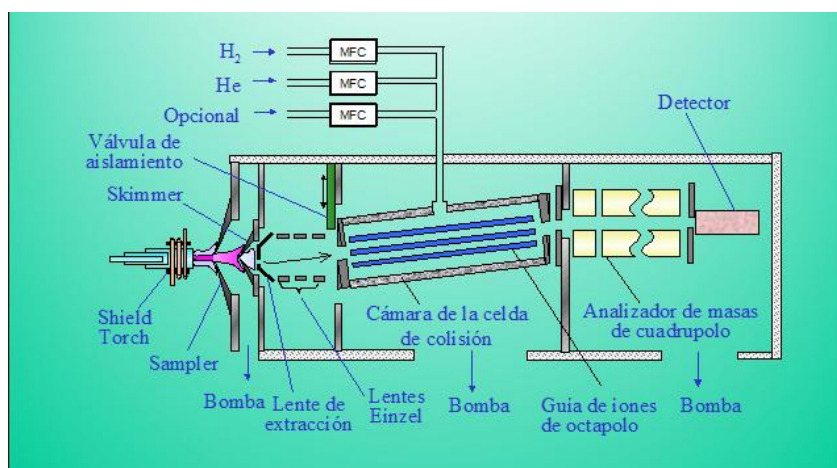


Figura 16: Esquema d'un espectròmetre de massa amb plasma inductivament acoblat (ICP-MS).

En la flama del plasma es produeix en primer lloc, a deshidratar la mostra, seguidament s'atomitzen les molècules o estructures metàl·liques deixant al metall lliure per, seguidament, excitar els àtoms presents i ionitzar-los; això s'aconsegueix gràcies a les temperatures de 6000 a 8000 °K que arriba la torxa del plasma.

Quan s'utilitza un gas com l'argó per obtenir el plasma, es necessita una font d'energia externa en forma de camp electromagnètic, per ionitzar els àtoms del gas i així crear i mantenir el plasma. Quan el plasma està encès, s'observa una lluminositat blava procedents dels àtoms d'argó en la seva continua excitació i des-excitació. A la figura 17 es pot veure la bobina de càrrega que produeix el camp electromagnètic i que afavoreix l'increment de temperatura i per tant la formació del plasma. D'aquesta forma, el camp electromagnètic que oscil·lant dins d'aquesta, és l'encarregat de subministrar energia als ions. Dins de la bobina es troba un dispositiu de quarts anomenat torxa, que és on es forma el plasma. La torxa està formada per tres tubs concèntrics i per el capil·lar més fi és on s'introdueix la mostra finament nebulitzada juntament amb l'argó. Pel segon capil·lar, hi ha la major part d'argó que és utilitzat pel plasma (flux auxiliar), pel tercer i més gran de tots els capil·lars s'injecta el flux refredant. Mentre el gas auxiliar és de l'ordre de 0.5 a 1.0 L·min⁻¹, el gas (que circula pel vòrtex en el refredament), és de l'ordre de 12 a 15 L·min⁻¹. Els dos flux d'argó mantenen el plasma lluny de les parets de la torxa, protegint així l'estructura del quarts. És important que la torxa estigui connectada al sistema d'inducció de mostres per un extrem i per l'altre sigui un sistema obert. Per aquest motiu, s'ha de subministrar un flux constant tant d'argó, com de mostra per a fer les determinacions.



Figura 17: Entorxes, línies de gas i bobines de radiofreqüència.

Les mesures amb ICP-MS tindran lloc al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

4.3.2. Equipament i calibratge

Equipament

L'equipament utilitzat en aquest projecte consta d'un espectròmetre de masses en plasma acoblat inductivament, (Model: *VG Plasma Quad ExCell and XSeries 2*. Companyia: *Thermo Scientific*), (figura 18). Aquest model és molt pràctic a l'hora del treball en rutina i de l'alt rendiment, la facilitat d'ús i disseny pràctic significa que els laboratoris poden tenir els resultats anàlits més ràpidament. Aquest disseny té la peculiaritat de tenir un disseny de la lent d'ions únic, que permet una actualització del camp simple de rendiment de la tecnologia de la camera de col·lisió, sense afectacions a la sensibilitat.



Figura 18: Màquina d'espectrometria de massa en plasma acoblat inductivament (ICP-MS)
Model: *VG Plasma Quad ExCell and XSeries 2*. Companyia: *Thermo Scientific*.

Paràmetres d'optimització i calibratge

La sintonia és una operació bàsica que es realitza abans d'una sessió analítica, amb l'objectiu d'aconseguir un senyal estable i sensible utilitzant una solució de sintonia de 1ppb de Li, Y, Ce i Tl. No obstant s'ha de tenir en compte els paràmetres sobretot de pressió de l'entorxa, el flux de gas i la posició de les lents extractores i iòniques.

Anàlisi quantitatiu

La quantificació s'obté a través de la comparació de les mesures de mostres desconegudes amb aquelles d'una substància amb la quantitat coneguda de l'element o l'isòtop d'interès. Existeixen diversos mètodes per realitzar un anàlisi quantitatiu, utilitzant el mètode de calibratge extern amb l'ús de solucions estàndard que cobreixin tot el rang de concentracions esperat. També es pot utilitzar patrons interns que ens permetran compensar la deriva del senyal i alguns efectes de la matriu. Com a norma general el patró intern ha d'estar present en la mostra i ha de posseir una massa i un potencial d'ionització semblant a l'element a determinar.

Factors que afecten a la qualitat de la mesura ICP-MS

En la tècnica de detecció d'espectrometria de massa amb plasma acoblat inductivament es mostren diversos factors que poden afectar a la qualitat de mesura i per tant, s'han de tenir en compte alhora d'analitzar les mostres:

- Factors que afecten a la robustesa del mètode
 - Condicions instrumentals
- Factors que afecten a la exactitud de la mesura
 - Interferències de l'espectre, com per exemple solapament dels pics amb l'anell d'interès, resultats inexactes o usualment errors per excés en els resultats.
 - Interferències no espectrals, per la matriu de la mostra, pèrdua o augment de sensibilitat, per resultats inexactes o per una precisió pobre.
 - Control dels blancs, inexactitud especialment en els nivells baixos de concentració
- Factors que afecten a la precisió de la mesura
 - Fluctuacions del plasma

És molt important tenir un bon control d'aquest factors per tal de limitar-los el màxim possible. També és important tenir un control sobre la temperatura del plasma, quan la temperatura no és la correcta no es produeix l'eliminació del solvent, i amb una alta entrada de mostra i l'estretament del canal, resulta una descomposició de la matriu

pobre. En canvi en la temperatura òptima, la baixa entrada de la mostra es dona un canal central ample i això dona lloc a bona descomposició de la matriu, (figura 19).

ICP-MS No optimizado

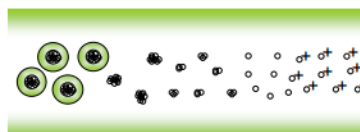
0.4 – 0.8mL/min, inyector 1.8 – 2.0 mm, pobre eliminación del solvente → baja T° en el canal central de la antorcha



Alta entrada de muestra, canal central estrecho
→ Pobre descomposición de la matriz

ICP-MS optimizado

0.10 - 0.25mL/min, inyector 2.5mm, eliminación del solvente → alta T° en el canal central de la antorcha



Baja entrada de muestra, canal central ancho
→ Buena descomposición de la matriz

Figura 19: Importància del control sobre la temperatura.

Visualització dels paràmetres d'encesa del plasma: Primerament s'haurà de connectar el sistema de refrigeració i extractor. Un cop engegat l'entorxa l'equip passarà en mode d'anàlisi, és important comprovar tots els paràmetres del panell de control: la pressió en el buit en la interfase i en l'analitzador, la temperatura de l'aigua de refrigeració i la pressió i flux del plasma gas.

4.3.3. Mètode analític

En aquest estudi les mostres són sòlides i per tant, és necessari un atac àcid per tal de dissoldre la mostra i solubilitzar els metalls, normalment s'utilitza àcids minerals forts en recipients o càpsules que resistixin els increments de pressió, temperatura i l'atac dels àcids. El procés seguit és el mateix que l'emprat en el cas de l'estudi de radionúclids, amb un atac àcid i tractament amb microones. Les pesades de les diferents mostres tractades es poden veure a la taula 6.

L'alta sensibilitat de l'ICP-MS i l'ampli interval d'elements traçats que incorpora en la majoria dels protocols, requereix una gran cura per evitar la contaminació durant la preparació de la mostra. La contaminació pot esdevenir tant del moment de la mòlta,

com de l'ambient del laboratori i els aparells de digestió, com d'una contaminació dels àcids emprats en la preparació.

Taula 6: Mesures de les masses analitzades per a la determinació de metalls

Identificació mostres	Massa analitzada (g)
LF12-A	0,2054
LF15-A	0,2007
LF16-A	0,2020
LF12-B	0,2132
LF15-B	0,2027
LF16-B	0,2036

4.3. Difracció de RX i anàlisi per Rietveld

4.3.1. Introducció

Les característiques cristal·logràfiques permeten identificar amb tota seguretat una substància ordenada i, per consegüent, a més del control, es pot efectuar la diagnosi de les substàncies cristal·litzades, mitjanant l'anàlisi cristal·loquímica, molt millor, amb major rapidesa i precisió que si es realitzés per altres tècniques d'anàlisi, i amb l'avantatge addicional que es necessiten quantitats molt petites de matèria, inferiors a les emprades per altres tècniques, a part de que el tractament al qual se les sotmet, no les destrueix.

L'estructura cristal·lina, en efecte, reflecteix la constitució interna d'una substància amb més exactitud que la seva fórmula desenvolupada. Les propietats físiques i la forma dels cristalls d'una substància són la conseqüència de la seva estructura. Un dels fenòmens d'interacció dels raigs X amb la matèria cristal·lina és la difracció d'aquests raigs, produïda pels plans reticulars que formen els àtoms del cristall, i així es pot identificar qualsevol de les matèries cristal·lines a partir del seu espectre de difracció.

La principal aplicació de la difracció de raigs X és l'anàlisi de la matèria cristal·lina; el grau de cristal·linitat o ordenació, juntament amb les propietats esmentades,

condicionen la qualitat de la resposta que es vol obtenir. El cas més generalitzat és l'anàlisi de matèria cristal·lina natural (minerals) o sintàctica (productes manufacturats) que es troba com un agregat policristal·lí, i no com un únic cristall. Per a tal fi, s'han desenvolupat diverses tècniques difractomètriques per analitzar pols cristal·lina, ja sigui amb registre de pel·lícula fotogràfica, o sobre gràfica. A més de les vastes aplicacions qualitatives d'identificació, semi quantitatives i quantitatives que la difracció de raigs X ofereix per a l'anàlisi de matèries cristal·lines, hi ha altres possibilitats per a l'anàlisi de fibres, materials tensionats, productes de baixa cristal·linitat, materials amorfs, etc. En cadascun dels casos esmentats la difracció de raigs X pot aportar informació molt valuosa sobre com es troba disposada la matèria; aquesta informació pot ser sobre la textura o l'estructura del material, el grau de cristal·linitat, la mida de les partícules i els cristalls, etc.

La difracció de raigs X per materials cristal·lins proporciona una informació que pot anar, des d'una senzilla anàlisi qualitativa fins a l'estudi dels defectes interns on la disposició dels àtoms. Les tècniques difractomètriques de major interès, per raó de l'objectiu que ens ocupa, són les que es refereixen d'alguna manera al denominat mètode de la pols cristal·lina. Com el seu nom indica, aquestes tècniques s'apliquen a l'estudi dels materials policristal·lins que es troben durant el procés d'anàlisi en forma de pols o d'agregat d'aquesta, i també en forma de masses metàl·liques. Els estudis per difracció de raigs X impliquen la interpretació del diagrama de difracció respecte als valors de l'angle de Bragg en els quals hi ha difracció. Un cristall únic, quan es troba exposat a un feix de raigs X monocromàtics, produeix màxims de difracció d'acord amb la llei de Bragg (figura 20). En aquest fenomen, el raig incident, la normal al pla de difracció i el raig difractat es troben en un mateix pla. Si el cristall gira sobre l'eix del feix de raigs X, es genera un con de difracció, el vèrtex del con es troba en el cristall i l'angle d'obertura d'aquest val 40° , en que 0° és l'angle per al qual hi ha difracció.

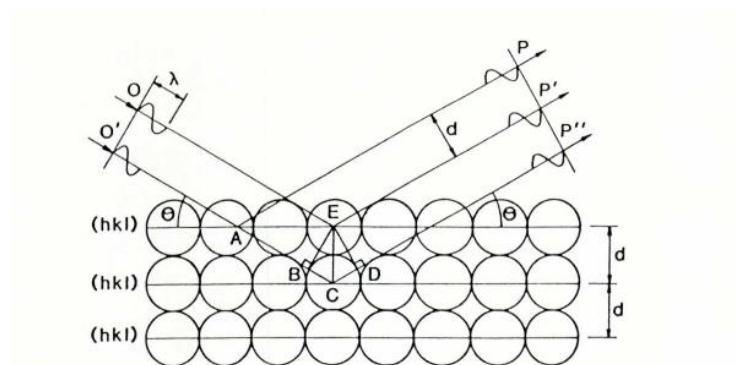


Figura20: Llei de Bragg.

Les mesures de Difracció de Raig X tindran lloc al *instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, (CSIC)*.

4.3.2. Equipament i calibració

El difractòmetre de RX marca Bruker D8 Advance (figua 21), és caracteritzat per una gran exactitud i versatilitat en l'ús. L'equip està dotat de una font de RX amb un ànode de cobre, d'alta densitat i un detector de centelleig. L'equip es troba connectat a un ordinador dotat amb el paquet de software DIFFRACplus, per l'adquisició, el tractament i l'evaluació de les dades difractomètriques.



Figura 21: Màquina de difracció de RX marca Bruker D8 Advance.

4.3.3. Mètode analític

Per estudis de difracció de RX, les mostres es molen fins a obtenir pols fina i homogènia. D'aquesta manera, el gran número de petits cristalls estaran orientats en totes les direccions possibles, i per tant, quan un feix de llum travessi el material es pot esperar que un número significatiu de partícules estigui orientada de tal manera que compleixi les condicions de Bragg per la reflexió. Les mostres es solen col·locar en tubs capilars de parets fines de vidre i s'introdueixen en el feix. Alternativament, es pot anar mesclant la mostra amb un suport adequat no cristal·lí i modelar-lo, donant-li una forma adequada.

Capítol III

5. Resultats i discussió

En aquest apartat, es presenta una descripció detallada dels resultats obtinguts al laboratori amb l'ajut de taules i gràfiques que faciliten la discussió dels resultats. També s'especifiquen les anàlisis i els resultats obtinguts durant el treball, així com una comparativa amb estudis previs obtinguts de la recerca bibliogràfica feta. Es pretén finalment, amb els resultats obtinguts, avaluar la viabilitat del projecte.

Per a la caracterització de les mostres s'han emprat diferents tècniques instrumentals, concretament per a la determinació dels radionúclids i dels metalls de les mostres s'han fet servir les tècniques espectroscòpiques. En el cas dels radionúclids s'ha fet servir l'espectrometria alfa per els isòtops d' ^{238}U , ^{234}U , ^{210}Po , ^{230}Th i ^{232}Th i espectrometria gamma per els isòtops ^{226}Ra i ^{228}Ra . La tècnica de l'espectrometria de plasma acoblada a l'espectrometria de masses (ICP-MS) ha estat emprada per a la determinació dels elements metàl·lics (Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Na, Al, K i Ca) i finalment la difracció de raig X per a la caracterització de les estructures cristal·lines.

L'estudi ha consistit en tractar les mostres a elevades temperatures, uns 1100°C , pròxima al procés de Clinkerització del ciment, per avaluar si es produeixen canvis en la seva composició i estructura. Les diferents anàlisis s'han dut a terme abans i després del procés tèrmic per avaluar-ne els canvis que es produeixen.

5.1. Anàlisi tèrmic

Per a dur a terme l'estudi de la pèrdua de massa amb la temperatura, es va sotmetre una determinada quantitat de mostra a diferents temperatures, fins arribar a la temperatura propera al procés de Clinkerització del ciment (1100°C), es pretén amb aquest estudi veure la pèrdua de massa a mesura que va augmentant la temperatura.

Els resultats obtinguts es poden veure a la figura 22, on s'observa els valors de la pèrdua de massa en funció de la temperatura. A la figura es pot veure que aquesta

pèrdua de massa és gradual, que va augmentant a mesura que s'incrementa la temperatura. Per dur a terme aquest estudi, es va partir d'una massa de 2 g.

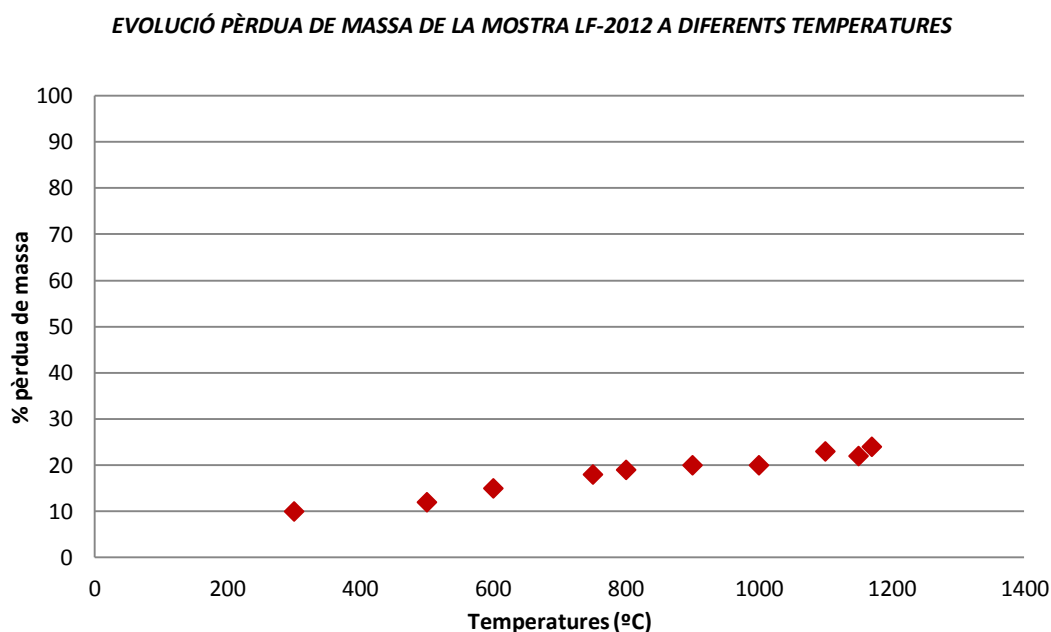


Figura 22: Anàlisi de la pèrdua de massa de la mostra LF-2012 en funció de les diferents temperatures.

Un cop analitzada la pèrdua de massa d'una mostra en funció de la temperatura, es va procedir a analitzar la pèrdua de totes les mostres dels diferents anys a la mateixa temperatura 1100°C. Per a dur a terme l'experiència, s'han introduït al forn uns 40g de mostra prèviament assecada i homogeneïtzada i s'han sotmès a la temperatura indicada, obtenint-se en tots els casos unes pèrdues similars de massa, al voltant dels 6g. Els resultats es poden veure a la figura 23 on s'aprecia que els resultats són reproduïbles amb els anys.

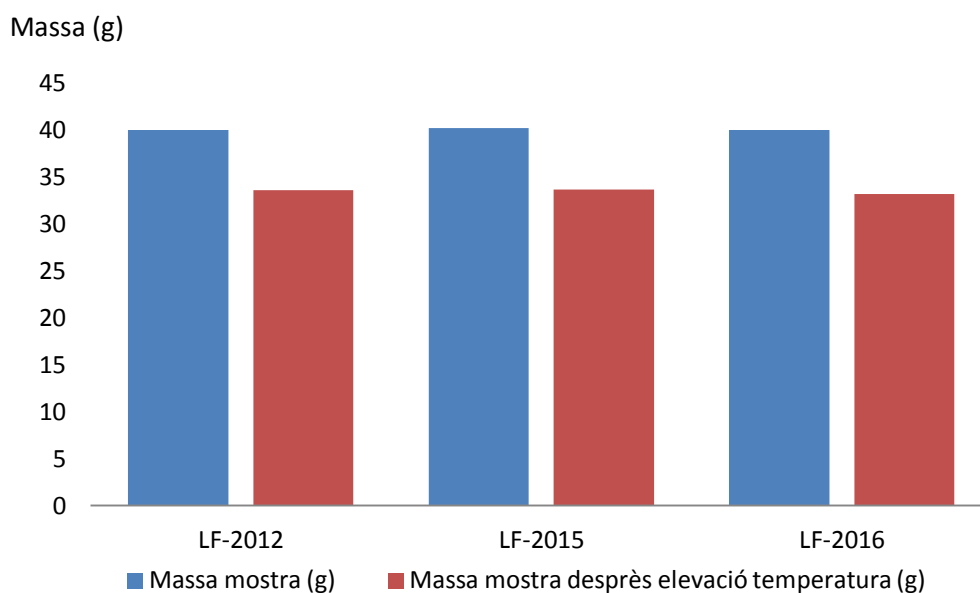


Figura 23: Mostra abans i després d'elevat a temperatura.

A la següent taula 7 es determina el percentatge de la pèrdua de massa en % i que oscil·la a l'entorn del 16%, valor similar al trobat en el primer estudi que oscil·lava a l'entorn del 20%.

Taula 7: Percentatge de la pèrdua de massa durant la calcinació per any de recollida de la mostra.

Identificació mostres:	Pèrdua de massa (%)
LF-2012	16,07
LF-2015	16,30
LF-2016	17,01

5.2. Caracterització mineralògica:

Es va realitzar la difracció RX per determinar el contingut mineral de la mostra i per comprovar la presència de fluorita a les mostres. A continuació, mitjançant l'anàlisi de Rietveld, es va determinar el percentatge de cada mineral trobat al fang i es va determinar la quantitat de fluorita present per determinar així la viabilitat d'aquest estudi.

5.2.1 Difracció RX i anàlisi de Rietveld

En les següents figures (figures 24, 25 i 26) es poden veure els difractogrames obtinguts de les mostres abans i després de ser sotmeses al tractament tèrmic.

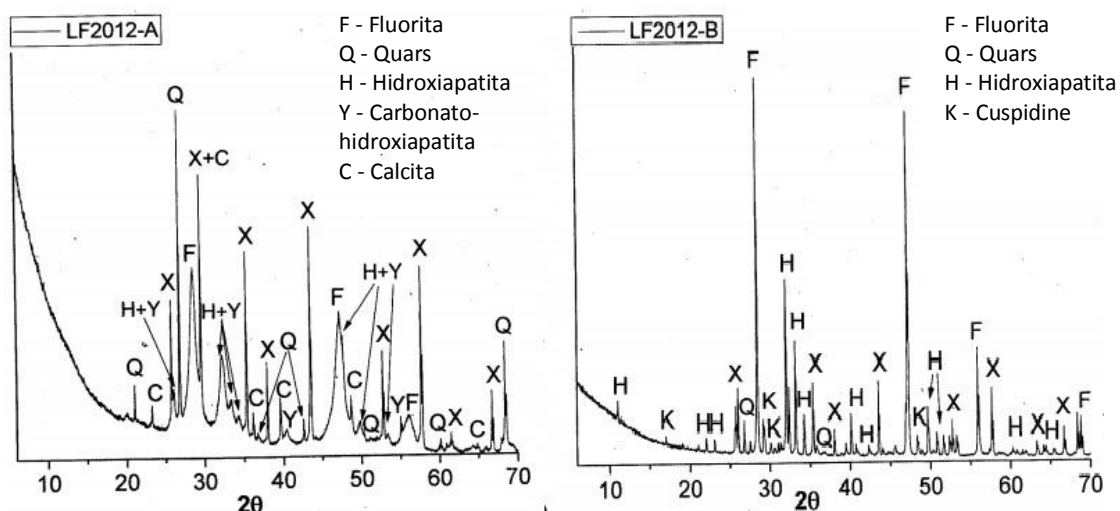


Figura 24: Difractograma qualitatiu de la mostra LF-2012 abans (A) i després d'elevat a temperatura. (B).

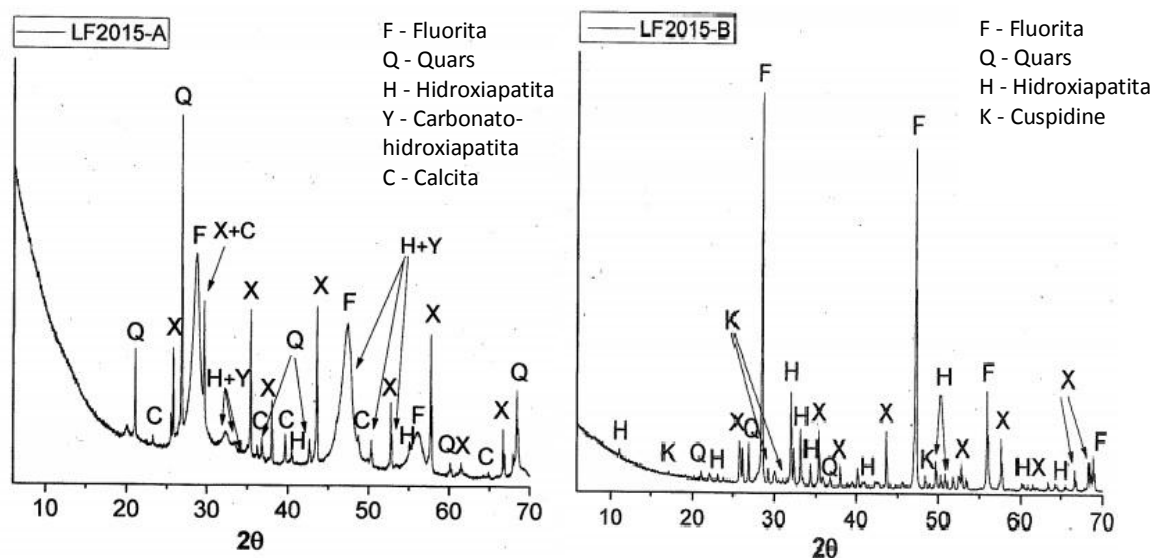


Figura 25 Difractograma qualitatiu de la mostra LF-2015 abans (A) i després d'elevat a temperatura (B).

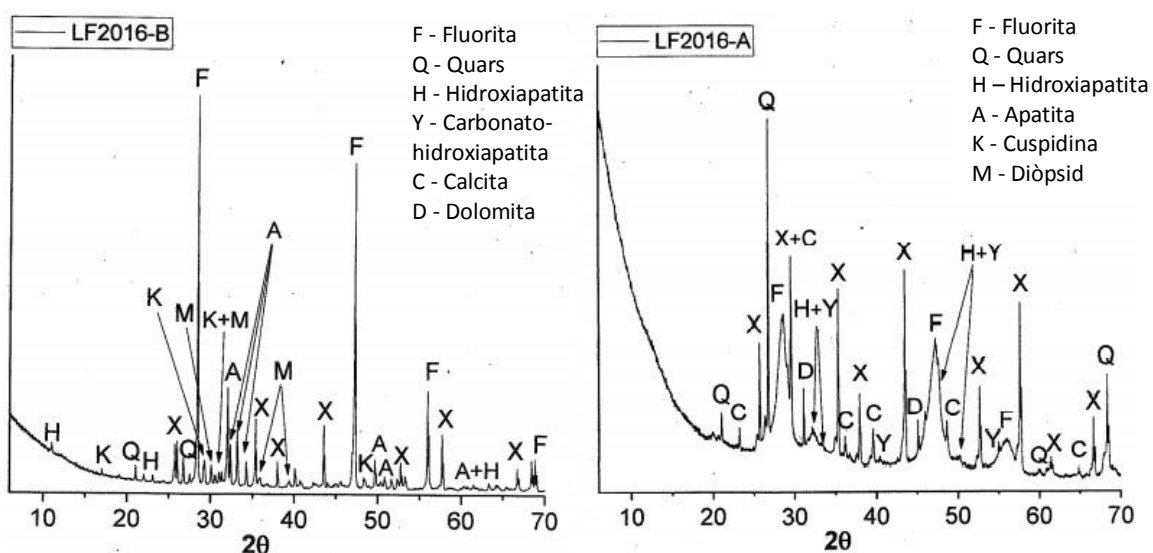


Figura 26: Difractograma qualitatiu de la mostra LF-2016 abans (A) i després d'elevat a temperatura (B).

A mode de resum, a la següent figura (*figura 27*) es poden veure agrupats els resultats obtinguts, on s'aprecien les diferents estructures cristal·lines, abans i després del procés tèrmic en les mostres dels diferents anys.

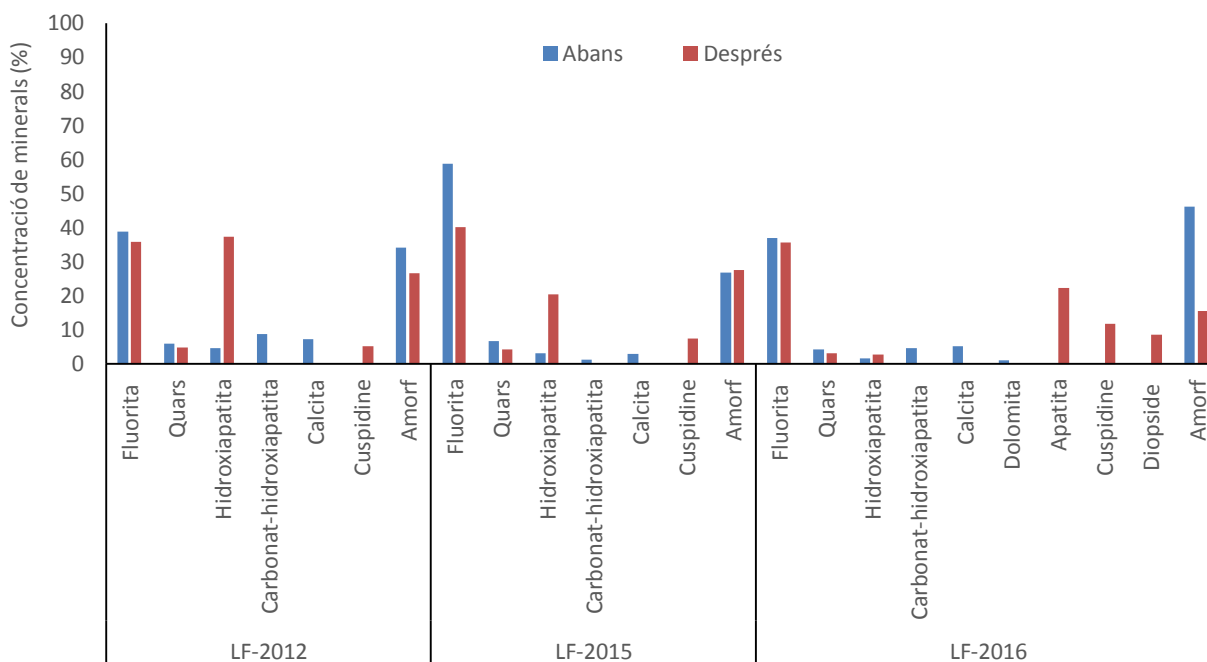


Figura 27: Difracció de RX- Caracterització mineralògica

Podem observar que la fluorita és el mineral més abundant dels detectats. Aquest 38,8% de fluorita present al fang és el que porta al plantejament d'aquest treball. Si mirem la resta de minerals, podem determinar que estan en concentracions més baixes, però ens serveix per caracteritzar el component mineralògic del nostre residu. Minerals com la calcita i el quars, ja hi són presents en les matèries primeres del clínquer i aportarien calci i silici per la formació d'òxids que componen el ciment.

El corresponent a amorfa, són partícules que no tenen una estructura endreçada i que degut al procés de solidificació s'han reorganitzat així, en comptes de en estructures cristal·lines com el quars i la resta de minerals presents.

Tal i com es pot observar en la figura 27 existeixen unes semblances remarcables entre els diferents anys. Primerament es pot observar que tots els anys tenen uns minerals comuns que serien la fluorita, el quars, la hidroxiapatita, la carbonatohidroxiapatita, la

calcita, la cuspidina i materials amorfs. Excepcionalment en l'any 2016 després de la incineració, podem observar que han variat les concentracions dels minerals, i a més han aparegut de nous, un fenomen que no es dona la resta d'anys analitzats.

És important remarcar la composició de la fluorita, ja que és l'element clau en el nostre treball. Les proporcions de fluorita es troben a les mostres entre un 35-40%, fet que dóna sentit al nostre treball tal i com es veu en la Figura 28.

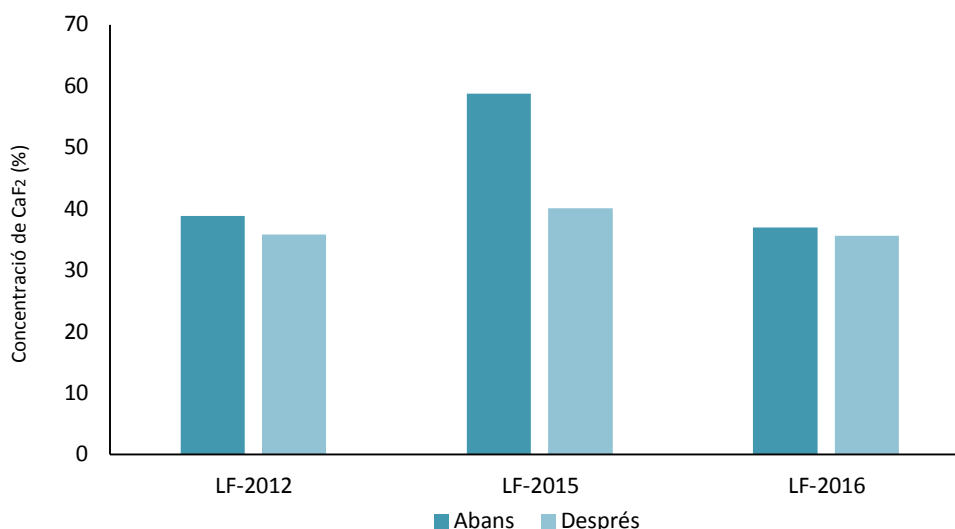


Figura 28: Percentatge de fluorita present en las diferents mostres abans i després de la incineració.

A la indústria de l'alumini també es generen subproductes rics en fluorita, que es fa servir com a mineralitzador en la indústria del ciment. Segons l'estudi "*Clinker Mineralization using Refined By-products from the Aluminium Industry*" (Yves, C), les seves mostres només contenen un 3,4% de fluorita, molt per sota del 40% de fluorita present als fangs analitzats en el present estudi. Això ens serviria com a indicador del valor d'aquests llocs com a font de fluorita.

5.3. Determinació de metalls:

Els metalls s'han determinat a partir de l'espectrometria de massa en plasma acoblat inductivament a l'espectrometria de masses (ICP-MS) explicat anteriorment, i s'han realitzat dues analítiques, una abans dels processos tèrmics i una altra després

d'aquest, per cada any de mostra. Els metalls identificats i determinats són els següents: Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Na, Al, K i Ca.

S'aprecia en totes les mostres que destaquen com a metalls amb més concentració, el Na, Al, K i el Ca, mentre que la resta de metalls considerats en l'estudi es troben a més baixes concentracions. Es pot apreciar pels resultats obtinguts que hi ha petites variacions de concentració abans i després del procés tèrmic en la majoria dels metalls, segurament motivat per la possible falta d'homogeneïtat de la mostra i la incertesa del mètode analític. No obstant, si que s'aprecia un important canvi en la concentració de Ca, on per exemple l'any 2012 passa d'un valor lleugerament superior a 700 $\mu\text{g/g}$ abans del procés tèrmic a uns 500 $\mu\text{g/g}$ després del procés. Els altres metalls que tenen concentracions altes com el Na, Al i K no es troben a concentracions tan elevades com el Ca, ja que aquestes romanen entre 29 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2015) i 59 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2016) en cas del Na, 80 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2012) i 144 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2015) en el cas de Al i entre 33 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2016) i 88 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (2016) en el cas del K. Els gràfics de les figures següents 29, 30 i 31 es mostren les diferents concentracions de metalls dels diferents anys:

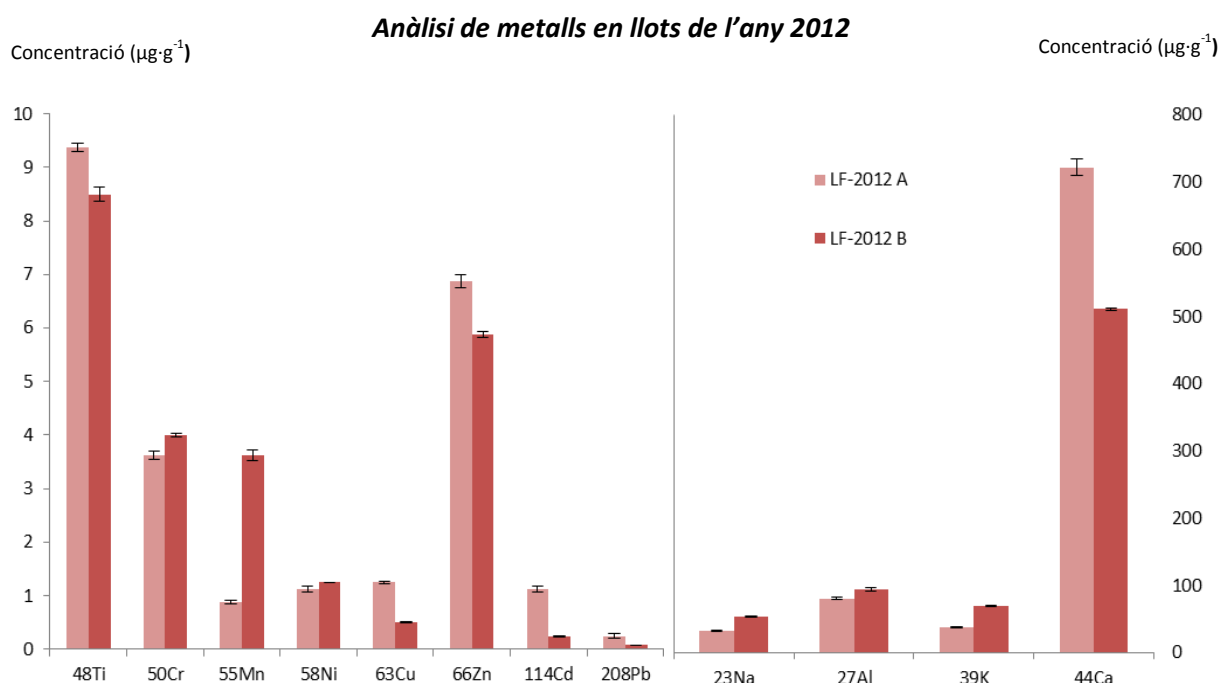


Figura 29: Determinació de metalls per ICP-MS en llots de l'any 2012

En la figura 29 de l'any 2012 es pot observar concentracions molt desiguals i per tant s'ha fet una divisió de les escales per la seva millor visualització. Els metalls Na, Al, K i Ca, com s'ha explicat abans, la seva concentració és molt més elevada que no pas la de la resta de metalls. Dels metalls de menor concentració destaca el Ti que marca el límit de l'escala amb $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ i el metall amb menor concentració, que seria el Pb, amb un interval de $0.25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. El plom és un element que si que és important i que no el trobem en altes concentracions ja que es força perillós tant per la salut dels humans com pel medi ambient.

Similars resultats s'obtenen en les anàlisis de les mostres de l'any 2015 (*figura 30*). Destaca en aquest cas un pic de Zn abans de l'elevació de les temperatures, i una gran pèrdua de concentració després, pèrdua que els altres anys de mostres no presenten. També és representatiu el pic de Ca, amb uns valors similars en els diferents anys estudiats, com també la resta de metalls d'altres concentracions.

Anàlisi de metalls en llots de l'any 2015

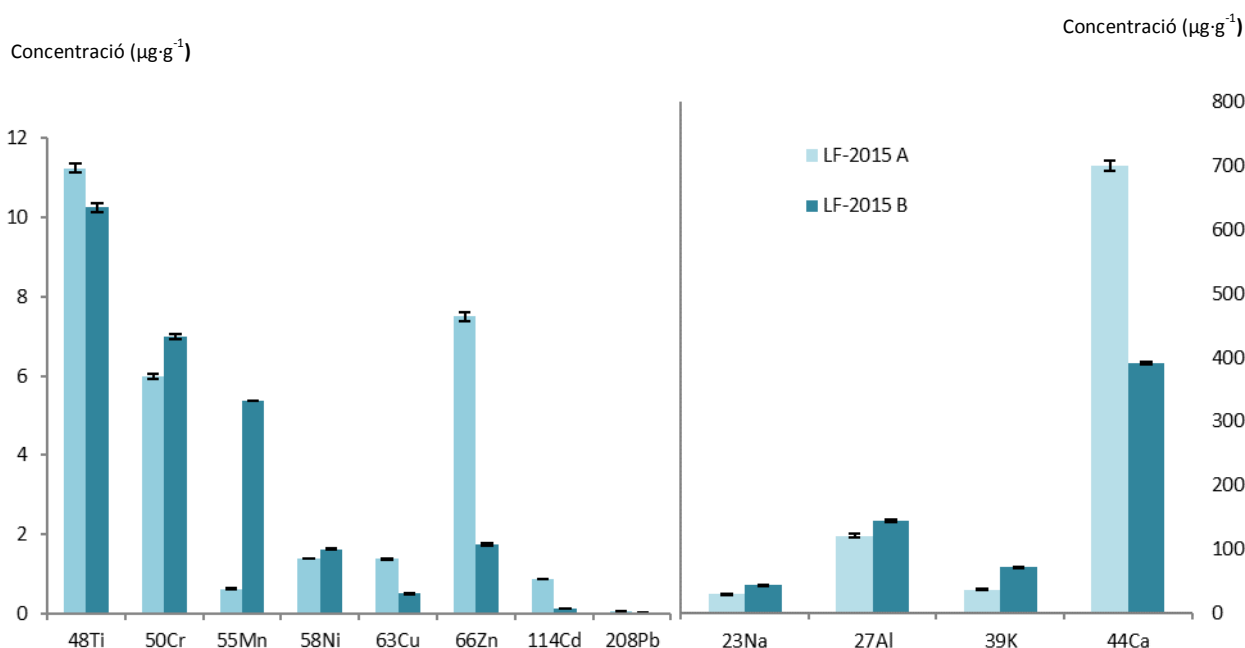


Figura 30 Determinació de metalls per ICP-MS en llots de l'any 2015.

Anàlisi de metalls en llots de l'any 2016

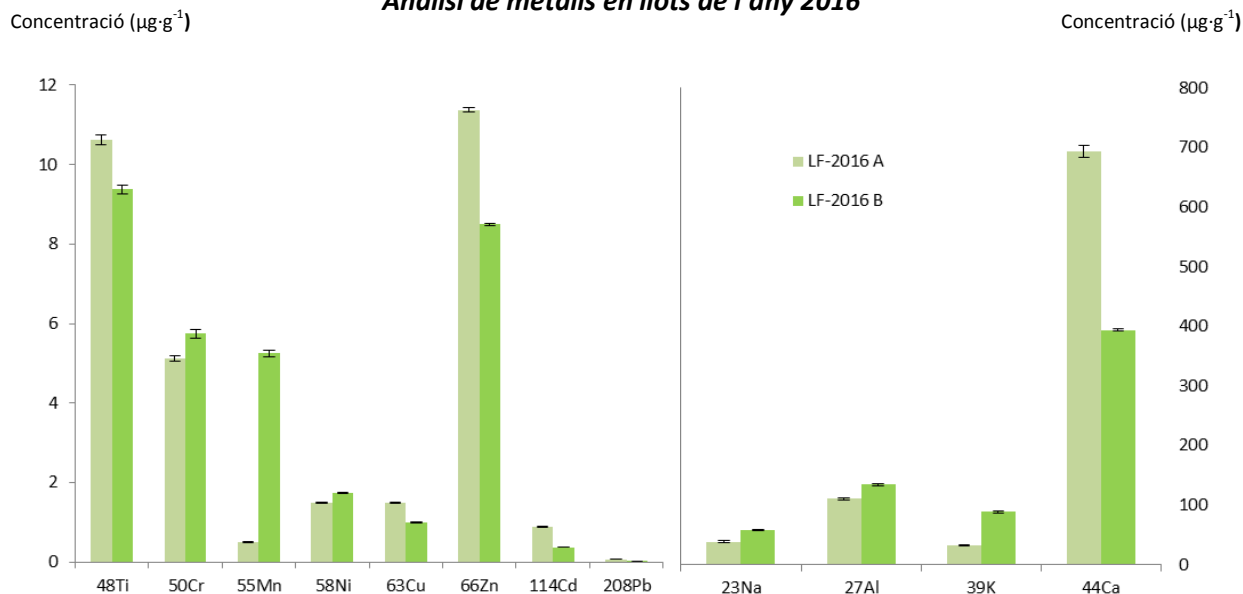


Figura 31: Determinació de metalls per ICP-MS en llots de l'any 2016.

En general observem en els metalls majoritaris, un augment de les concentracions després de patir els processos tèrmics, aquest fet està relacionats amb els capítols anterior de la pèrdua de massa, per processos de descarbonatació. Tenint en compte que no hi ha una afectació dels metalls per la temperatura, a excepció del Ca, tota la variància correspondria a la variació de la massa.

Per tant, si en un percentatge de massa hi ha una concentració determinada de metalls i aquesta s'eleva a altes temperatures, es produirà una disminució de la massa però no dels metalls, per això en els anàlisi trobem aquesta petita modificació a l'alça en la seva concentració després dels processos tèrmics.

En el cas dels metalls minoritaris, s'ha pogut observar que en la majoria de metalls si que hi ha un augment de la concentració després dels processos tèrmics, tot i que també hi ha alguns metalls que disminueixen la concentració, segurament motivat per petits errors de mesura o la incertesa del mètode. S'hauria de comprovar si corresponen a errors d'instrumentació, mitjançant una futura proposta de millora de fer rèpliques de l'anàlisi de metalls o mitjançant rèpliques certificades.

Un concepte també rellevant per la discussió de la determinació de metalls és el percentatge elevat del materials amorfs que s'ha pogut observar en les anàlisis de la

difracció de raig X. Aquest material amorf no se sap molt bé quines reaccions produeix o quina importància relativa té per la variància de les mostres, però si s'ha observat que és un material que costa molt la seva digestió i això ha provocat aquestes variàncies en les concertacions d'alguns metalls.

Les concentracions dels metalls en la indústria Cementera estan regulats pel Reial Decret 815/2013, del 18 d'octubre, pel que s'aprova el Reglament de les emissions industrials i el desenvolupament de la Llei 16/2002, del 1 de juliol, sobre la prevenció i el control integrat de la contaminació. Tots els elements regulats per la llei no sobrepassen els límits màxims de concentració. Els valors estudiats com el Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb tenen valors en mitjana bastant inferiors als marcats per la llei. A excepció del Cd que les seves concentracions s'aproximen més al llindar que les dels altres elements (el límit marca 10ppb de màxima i a l'estudi es troba una concentració del 2012 de 9ppb). En conclusió, les concentracions dels metalls no serien problemàtics en la realització de l'estudi de viabilitat, ja que les concentracions són força inferiors que les que marca la llei.

5.4. Determinació dels radionúclids

- **Resultats del radionúclid ^{238}U :**

La figura 32 ens presenta la concentració de l' ^{238}U en les mostres per anys de presa de mostra, abans i després de sotmetre les mostres a temperatures de Clinkerització. S'observen unes concentracions que oscil·len entre els $3000 \pm 170 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ i els $3700 \pm 150 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ abans del augment de les temperatures, i en un rang una mica per sobre en les mostres de després de clinkeritzar, les quals es troben entre els $3500 \pm 182 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ i els $4500 \pm 170 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Per tant podem determinar que hi hagut un augment de l'activitat de les mostres després d'incinerar, com hem vist al apartat anterior es degut a la pèrdua de massa soferta per les mostres. El 2016 presenta un concentració en ambdós casos lleugerament inferior a la resta d'anys analitzats.

Segons l'Ordre IET/ 1946/2013, de 17 d'octubre per la qual es regula la gestió dels residus generats en les activitats que utilitzen materials que contenen radionúclids

naturals, el nivell llindar de l' ^{238}U es troba en $5000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (El límit es troba marcat per la línia de punts vermella), per tant podem establir que en trobem per sota del nivell llindar.

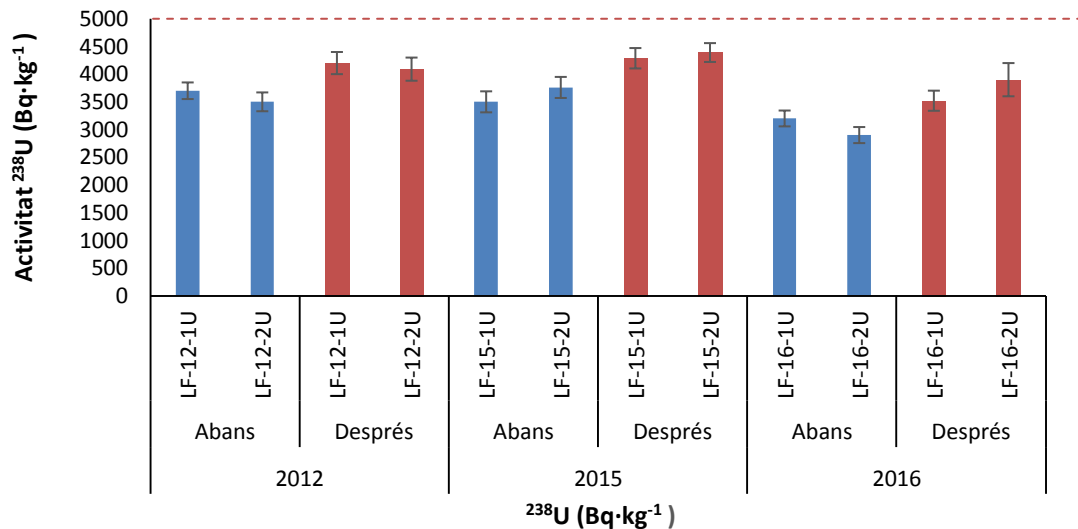


Figura 32: Activitat del ^{238}U en les mostres dels diferents anys ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) abans i després d'incinerar-les a 1100°C .

- **Resultats del radionúclid ^{234}U :**

En la *figura 33* estan representades les concentracions en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de l' ^{234}U per les mostres analitzades. Podem veure que les mostres tenen unes concentracions d' ^{234}U que oscil·len entre els 3700 ± 170 i els $4600\pm 223 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per els diferents anys abans d'elevat a les temperatures de clinkerització. Les mostres de després es troben entre $4300\pm 220 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i els $5200\pm 203 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Per tant, en el cas de l' ^{234}U també es produeix un augment de l'activitat. L'any 2015 presenta una concentració superior d' ^{234}U respecte a la resta de mostres abans i després de clinkeritzar.

Si tenim en compte l'ordre ministerial esmentada anteriorment, ens trobem que el nivell llindar per l' ^{234}U es troba com en el cas de l' ^{238}U en $5000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, però en aquest cas, després de la incineració, si que ens trobaríem en valors propers al límit marcat per la legislació, tot i així ens seguiríem trobant per sota.

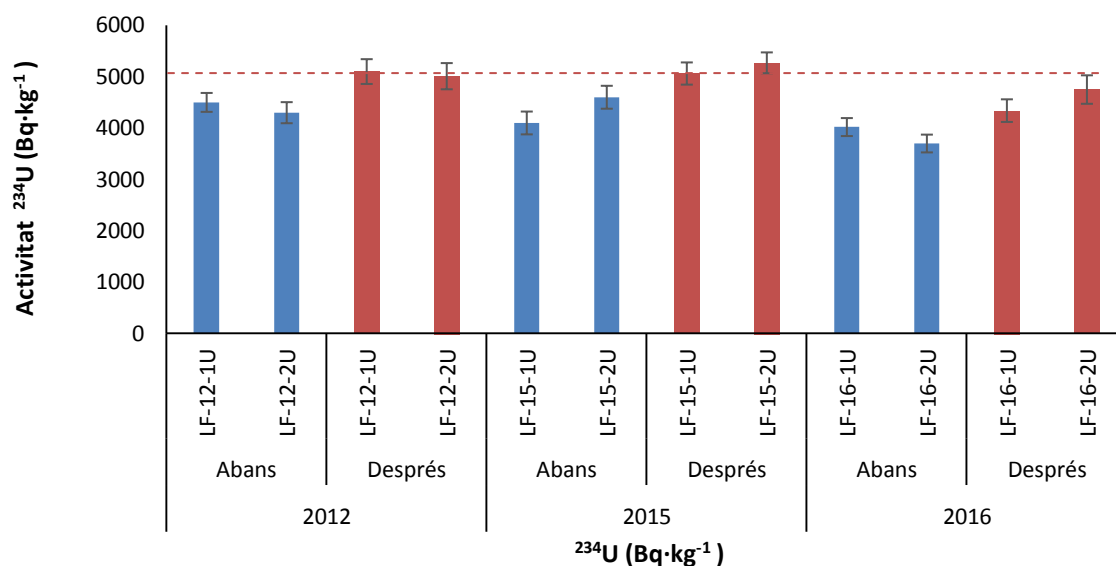


Figura 33: Activitat del ^{234}U en les mostres dels diferents anys ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) abans i després d'incinerar-les a 1100°C .

- Resultats del radionúclid ^{230}Th :**

La figura 34 ens mostra la concentració del ^{230}Th en les mostres per anys de presa de mostra, abans i després de sotmetre les mostres a temperatures de Clinkerització. Les concentracions oscil·len entre els $7600\pm 174 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i els $8700\pm 185 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ abans del augment de les temperatures, i una mica per sobre en les mostres de després de clinkeritzar, les quals estan entre els $7600\pm 182 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i els $9950\pm 217 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Per tant aquest radionúclid, és el que es troba en una concentració superior a la resta dels elements analitzats i també presenta un comportament similar, ja que hi ha hagut un augment de l'activitat de les mostres després d'incinerar.

També com s'observa en les gràfiques dels elements anteriors, en el 2016 es registra una concentració inferior a la resta d'anys analitzats, abans i després de pujar les temperatures.

El nivell llindar (Ordre IET/ 1946/2013) per el ^{230}Th es troba $10.000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per tant també ens trobaríem per sota, tot i que per l'any 2015 després d'incinerar es registre una concentració molt propera al límit.

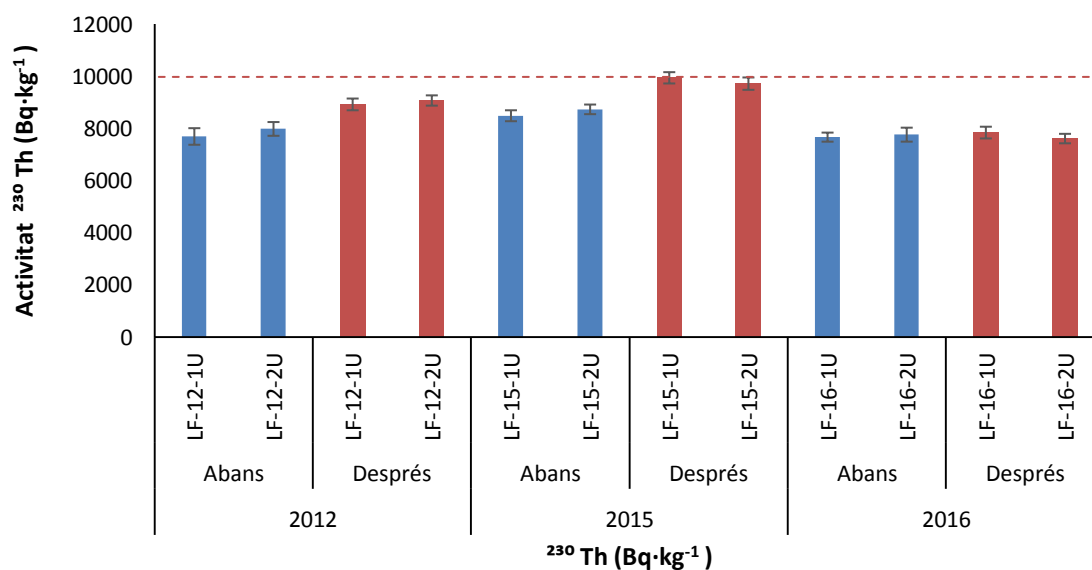


Figura 34: Activitat del ^{230}Th en les mostres dels diferents anys ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) abans i després d'incinerar-les a 1100°C .

• Resultats del radionúclid ^{226}Ra :

Com es pot observar a la figura 35 les concentracions de ^{226}Ra es mouen en un rang d'entre $2600\pm33 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $3400\pm41 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per les mostres abans i entre $4000\pm40 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $4900\pm54 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per les mostres després d'incinerar. Presenta algunes variacions depenent de l'any en que es va agafar la mostra, però en totes s'observa un augment de gairebé $1000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ respecte a les mostres d'abans de l'anàlisi tèrmic.

El ^{226}Ra és un element molt important tant per el càlcul de l'índex de construcció que veurem més endavant, com per els seus límits recollits en l'ordre ministerial (Ordre IET/ 1946/2013), la qual recull que el seu límit es troba a $500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, per tant els nostres resultats es trobarien molt per sobre de la legislació, per tant aquest element pot representar un problema en el futur per la reutilització d'aquest llot.

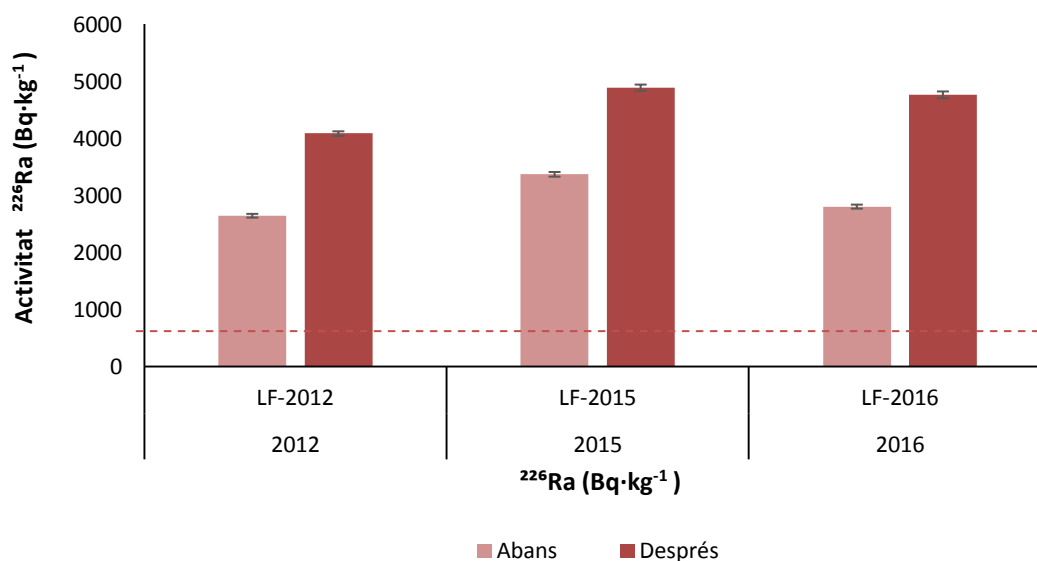


Figura 35: Activitat del ^{226}Ra en les mostres dels diferents anys ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) abans i després d'incinerar-les a 1100°C .

• Resultats del radionúclid ^{210}Po :

A la figura 36 s'observa la variació del ^{210}Po durant els diferents anys analitzats. Es pot veure com és l'element amb la gràfica més discordant en comparació a la resta dels radionúclids, doncs no segueix la mateixa tendència que els altres. En comptes d'augmentar amb la incineració, disminueix dràsticament la seva activitat. L'activitat oscil·la entre $1000\pm 53 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i els $3300\pm 53 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per les mostres abans de la clinkerització, i amb uns valors molt més baixos d'entre $30\pm 2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $250\pm 11 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per les mostres després de la incineració. El ^{210}Po té un baix punt de fusió i és un metall força volàtil: es vaporitza el 50% en l'aire en 45 hores a 55°C (C.R.Hammond) i això explicaria la seva disminució.

La gràfica també ens mostra que hi ha un augment exponencial bastant significatiu des de l'any 2012, fins l'actual. S'ha de tenir en compte que com el ^{210}Po té un període de semidesintegració de 4 mesos, així que si tenim en compte la seva cadena de semidesintegració, es lògic que cada any que passi hi hagi menys concentració de ^{210}Po als fangs. Els elevats resultats corresponents a les mostres de l'any 2016 ens indiquen que el pare del ^{210}Po , el ^{210}Pb amb un període molt superior a aquest, de 22 anys, encara s'està desintegrant i per això encara es

detecta ^{210}Po a les mostres. Encara que aquest s'hagi volatilitzat, d'aquí dos anys tornarà a reaparèixer.

El seu nivell llindar recollit en ordre IET/ 1946/2013, estableix el seu límit en $5.000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, el mateix límit que per els uranis, i si comparem amb els nostres resultats, podem observar que es troba molt per sota de llindar, abans d'incinerar i sobretot després per causa de les baixes concentracions de poloni després de la incineració.

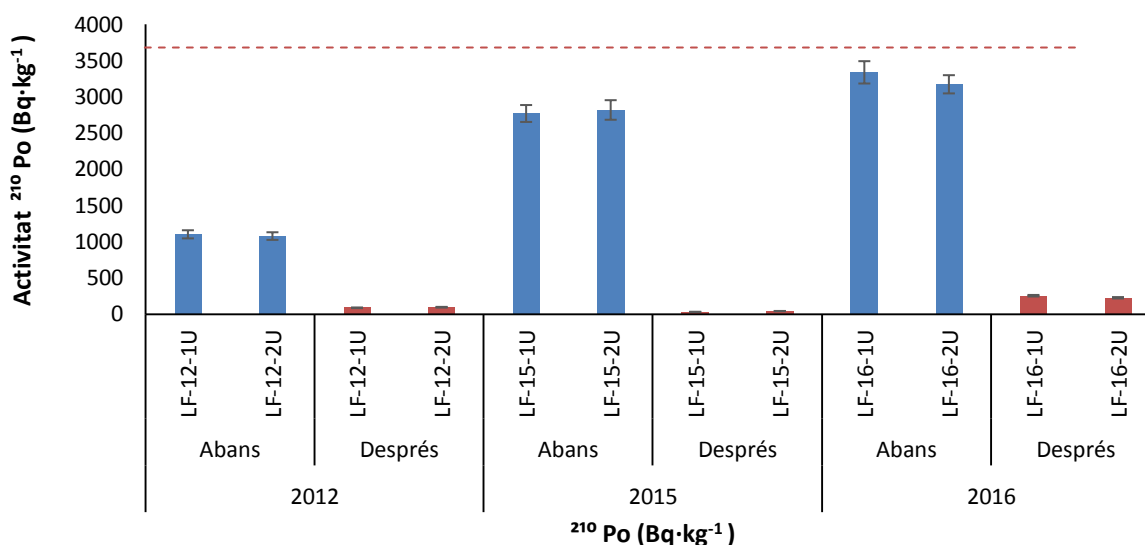


Figura 36: Activitat del ^{210}Po en les mostres dels diferents anys ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) abans i després d'incinerar-les a 1100°C .

• Resultats del radionúclid ^{232}Th :

A la figura 37 s'observa una concentració del ^{232}Th en les mostres per anys de mostra, abans i després de sotmetre les mostres a temperatures de Clinkerització. Les concentracions oscil·len entre els $70\pm 8 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i els $95\pm 8 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ abans del augment de les temperatures, i una mica per sobre en les mostres de després de clinkeritzar, les quals estan entre els $70\pm 5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i els $120\pm 6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Es troba en uns concentracions tan baixes que poden ser menyspreables si es compara amb la resta d'elements analitzats. També si tenim en compte on es troba el seu nivell llindar segons l'ordre ministerial IET/ 1946/2013, podem establir que és el mateix que en el cas dels uranis i el poloni, de $5000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, per tant, ens trobaríem davant de concentracions completament menyspreables (és per aquest

motiu que en aquesta figura i en les posteriors no s'inclou més la línia que marca el nivell llindar). Es repeteix la tendència de que l'activitat sigui més baixa l'any 2016, com es repeteix amb la resta de mostres.

Els nostres fangs presenten una concentració tan baixa de ^{232}Th perquè la roca fosfòrica la qual s'utilitza per la producció industrial del fosfat dicàlcic presenta uns valors molt baixos d'aquest radionúclid (Casacubeta *et al.*, 2011).

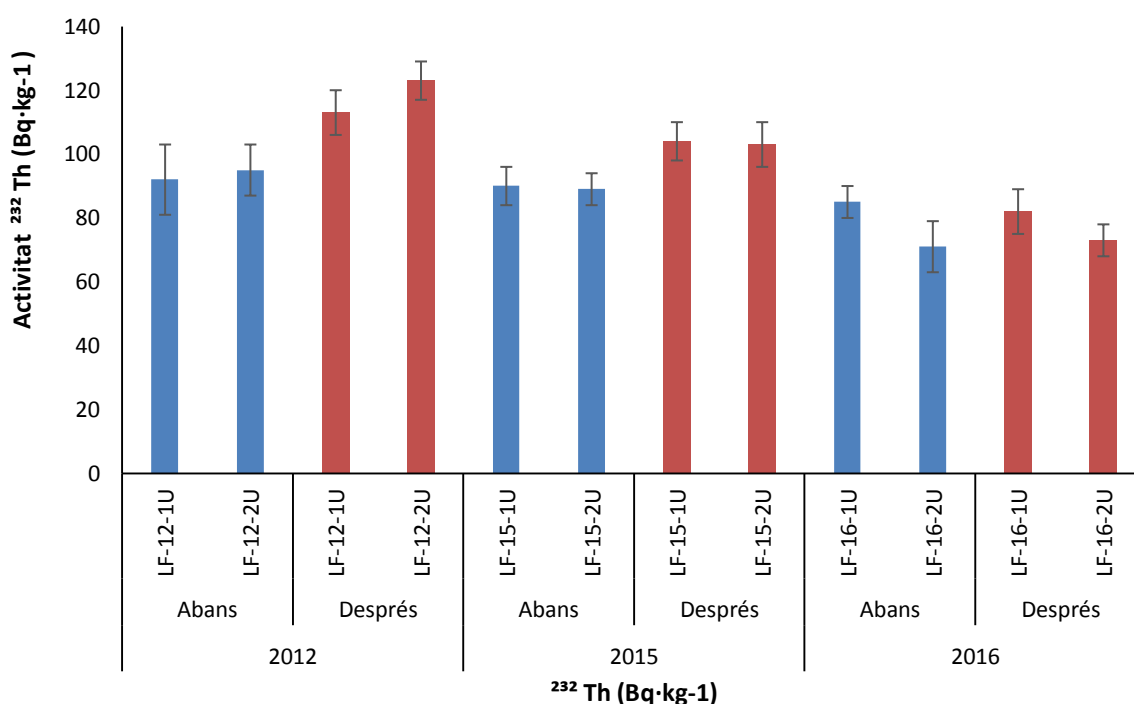


Figura 37: Activitat del ^{232}Th en les mostres dels diferents anys ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) abans i després d'incinerar-les a 1100°C .

- **Resultats del radionúclid ^{228}Ra :**

Com es pot observar a la figura 38 les concentracions de ^{228}Ra es mouen en un interval d'entre $60\pm 5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $80\pm 2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per les mostres d'abans i entre $50\pm 9 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $90\pm 5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per les mostres després d'incinerar. Com en el cas anterior, les concentracions són tan baixes que es podrien menysprear ja que no suposaran cap problema amb els límits de residus NORM, el seu nivell llindar està estipulat en $1000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Com la majoria d'elements analitzats, també registra un augment després de la incineració, excepte l'any 2015 que es registra una disminució.

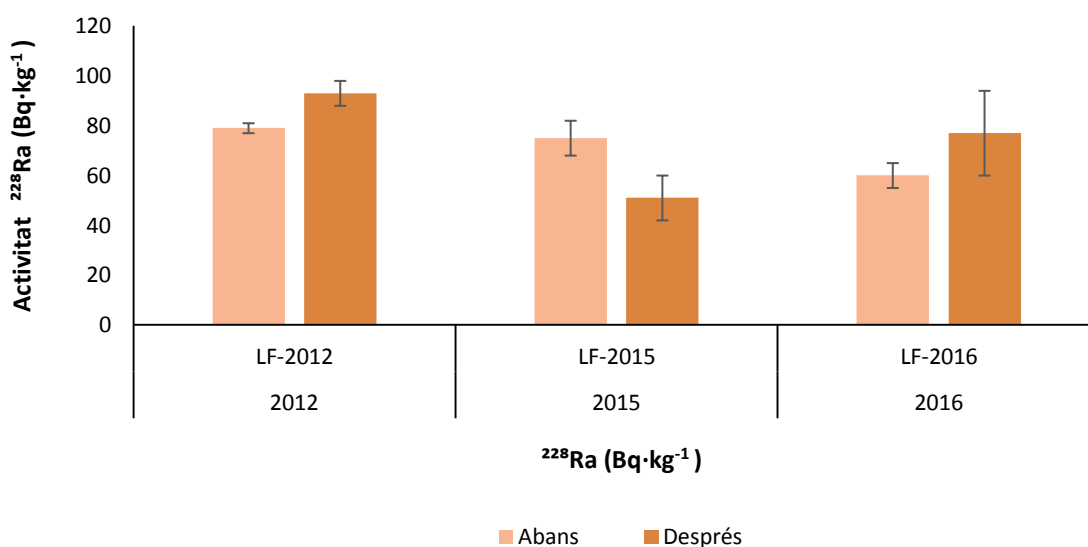


Figura 38: Activitat del ^{228}Ra en les mostres dels diferents anys ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) abans i després d'incinerar-les a 1100°C .

- **Resultats del radionúclid ^{40}K :**

Els resultats representats en la figura 39, referents al ^{40}K i a la seva concentració a les mostres, presenta una variació entre anys, tenint en compte que la del 2012 és la mostra més baixa. Segueix la tendència dels altres radionúclids d'augmentar significativament després de la incineració.

El ^{40}K presenta el seu límit lindar a $5000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ per tant tot i registrar un augment després de la incineració, seguiríem estant bastant per sota dels límits establerts per la legislació.

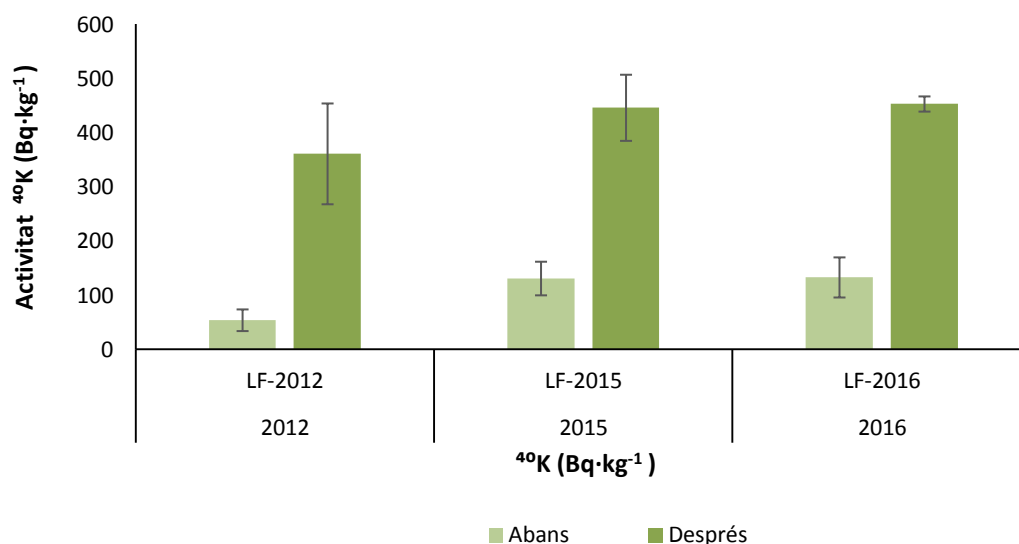


Figura 39: Activitat del ^{40}K en les mostres dels diferents anys ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) abans i després d'incinerar-les a 1100°C .

A les taules 8 i 9 tenim recollides les desviacions relatives estàndards corresponents als diferents radionúclids, per determinar l'error de mesura entre les rèpliques corresponent a cada any.

Taula 8: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques dels radionúclids abans d'eleva a temperatures de clinkerització.

%RSD	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{210}Po
2012	4%	3%	3%	2%	2%
2015	5%	8%	2%	1%	1%
2016	7%	6%	14%	26%	4%

Taula 9: Càlcul de la desviació estàndard relativa de les rèpliques dels radionúclids després d'eleva a temperatures de clinkerització.

%RSD	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{232}Th	^{210}Po
2012	2%	1%	1%	6%	6%
2015	2%	3%	2%	1%	23%
2016	7%	6%	2%	8%	8%

En el cas de l' ^{238}U aquest error és una mica superior l'any 2016, abans i després de clinkeritzar. Per tant podem afirmar que el biaix a les dades respectives a l' ^{238}U serà

com a màxim del 7%. Podem establir que la majoria presenten una desviació molt petita entre les rèpliques de les mostres.

Per l' ^{234}U l'error de mesura entre les rèpliques és una mica superior respecte de l' ^{238}U . L'any amb una concentració superior d'urani, és també el que presenta el biaix més gran, podem afirmar per tant que aquest conjunt de mostres presenten un biaix màxim del 8%.

Les desviacions estàndards relatives reflectides a la *taula 8* per el ^{230}Th ens indiquen que la mostra de l'any 2016 té un biaix força elevat respecte a la resta, corresponent al 14%. Les mostres, després d'elevat a temperatures, tenen un error molt més petit entre rèpliques.

Analitzant l'error de mesura del ^{210}Po , trobem que és bastant baix per les mostres després de les temperatures de clinkerització, presenten entre elles una desviació estàndard relativa de valors força baixos, entre l'1% i el 4%, per les mostres abans però, es registra un biaix màxim del 23% per el 2015, el qual ens faria desconfiar de la fiabilitat d'aquesta mesura.

Finalment les desviacions estàndards relatives reflectides a la *taula 9* per el ^{232}Th ens indiquen que la mostra de l'any 2016 abans d'elevat a temperatures, té un error força elevat respecte a les altres mostres, amb un error màxim del 26%. La resta són errors relativament petits.

5.4.1. Comparativa i índex de construcció de materials:

Hem realitzat la comparativa amb altres estudis realitzats sobre radionúclids als llots, per observar si ens han donat uns resultats semblants i d'acord amb l'esperat. També hem realitzat el càlcul de l'Índex de concentració de l'activitat per la radioactivitat en els materials de construcció i així determinar si els nostres valors es troben dintre de les dosis establertes. Els valors obtinguts es poden veure a la *taula 10*.

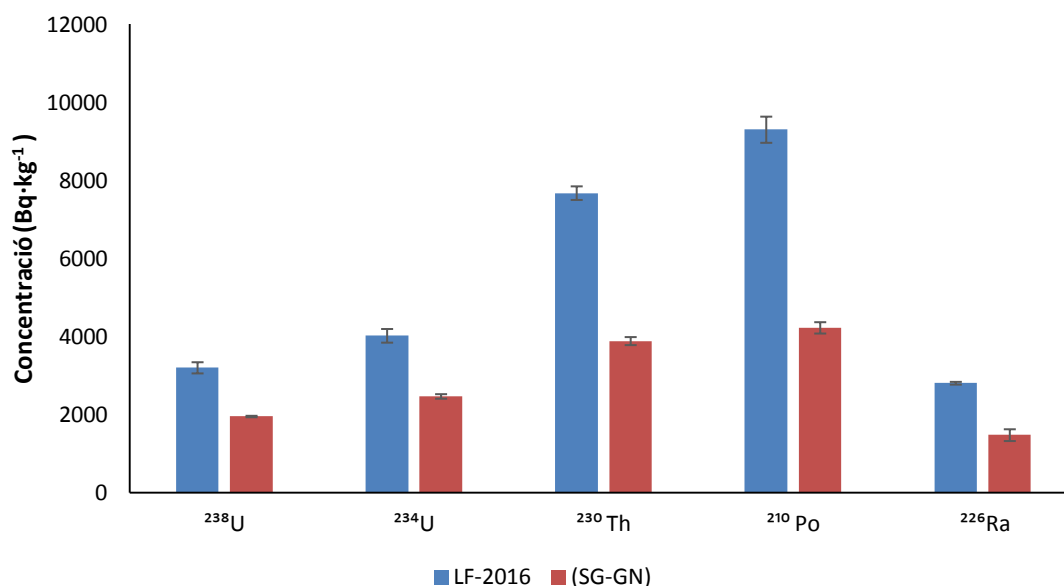


Figura 40 : Comparativa de les concentracions en Bq·kg⁻¹ per els diferents radionúclids en la mostra del 2016 i els resultats obtinguts de la línia de llots generals del procés de producció del fosfat dicàlcic.

Si comparem els valors obtinguts amb l'article “*Fluxes of the 238U-Series Isotopes in the Industrial Production of Dicalcium Phosphate and the Radiological Impact due to the Incorporation to Poultry Diets*” (Casacubeta et al., 2011). podem observar com els valors que hem obtingut dels llots de Flix comparant-los amb els valors per el diferents radionúclids obtinguts del anàlisi dels llots generals (SG-GN), de la línia de producció del fosfat dicàlcic, es troben en valors molts superiors, però si es realitza la ratio (al voltant de 2,0) entre els diferents elements s’observa que les concentracions de l’any 2016 comparteixen la mateixa proporció per als diferents elements respecte als resultats obtinguts a l’altre estudi. Les dades del ²¹⁰Po han sigut corregides per la data d’incineració de la mostra.

Determinació de l’índex de concentració de l’activitat:

Cal establir també l’índex de concentració de l’activitat, d’acord amb la Comissió Europea, als materials de construcció, les aportacions de les dosis efectives, s’han de trobar en rangs d’entre 0,3 a 1 mSv/any. (*Radiation Protection 112 Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of buildings materials, 1999*). Els materials de construcció a Europa, es troben exempts dels controls i restriccions

relacionats amb la seva radioactivitat si l'excés de radiació gamma procedent d'ells augmenta la dosi efectiva anual de l'ésser humà per sota de 0,3 mSv/any. Aquest valor correspondria al increment de dosi respecte al fons radioactiu natural rebut com a conseqüència del contingut radioactiu existent en els materials de construcció.

Per controlar l'increment de la dosi, s'estableix aquest índex de concentració de l'activitat (I), aquest es calcula tenint en compte la contribució de varis emissors gamma que es troben presents en els materials de construcció. Aquest índex també conta amb les quantitats típiques i les vies d'utilització dels materials de construcció en edificis. (Taula 10)

Taula 10: Valors de l'índex gamma recomanats per la Comissió Europea (RP-122, 1999).

Criteri de dosi	0.3 mSv a ⁻¹	1 mSv a ⁻¹
Material emprat en grans quantitats: exemple; Formigó	$I \leq 0.5$	$I \leq 1$
Materials superficials i altres amb ús restringit: taulells	$I \leq 2$	$I \leq 6$

Es calcula a partir de la següent fórmula:

$$I = \frac{C_{Ra}}{300 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} + \frac{C_{Th}}{200 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} + \frac{C_k}{3000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

On C_{Ra} , C_{Th} i C_k , corresponen a les concentracions de l'activitat de ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K respectivament en els materials de construcció ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Si apliquem l'índex de risc radioactiu observem que:

$$I = 3371 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} / 300 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} + 92 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} / 200 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} + 133 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} / 3000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 11,74$$

La majoria dels països europeus apliquen la recomanació que considera que la població no hauria d'estar exposada a dosis de radiació superiors a 0,7mSv procedent dels materials de construcció, per tant la dosi per radiació gamma total deguda a ^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th no hauria d'excedir el límit de 1 mSv/any.

Observem que si apliquem els valors de les concentracions de una mostra del nostre fang, s'obté un valor per l'índex de risc radioactiu $I=11,74$. Per tant, la dosis generada per sobre la dosis de fons, calculada segons l'annex II del document "*Radiation Protection 112*", presenta un valor de 15,5 mSv/any ens trobaríem molt per sobre de la dosis permesa. (Taula 11)

Si comparem els nostres resultats amb els materials de construcció més comuns i amb altres residus industrials podem establir semblances entre les concentracions mitjanes de radionúclids d'aquests materials i el nostre residu.

Taula 11: Concentracions d'activitat mitjana i màximes (*) de radionúclids naturals en materials de construcció comuns i subproductes industrials emprats en la indústria del ciment. (RP-112; Kovler, 2009)
L'índex de concentració d'activitat (I) ha estat calculat i incorporat en la taula.

Material:	Concentració mitjana en (Bq·kg ⁻¹):			I
Materials comuns de construcció	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	
Formigó	40 (240)*	30 (190)*	400 (1600)*	0,42 (2,28)*
Maons (fang vermell)	50 (200)*	50 (200)*	670 (2000)*	0,64 (2,33)*
Maons (sorra i calç)	10 (25)*	10 (30)*	330 (700)*	0,19 (0,47)*
Pedres naturals	60 (500)*	60 (310)*	64 (4000)*	0,52 (4,55)*
Guix natural	10 (70)*	10 (100)*	80 (200)*	0,11 (0,80)*
Residus industrials emprats en construcció				
Escòria d'alt forn	270 (2100)*	70 (340)*	240 (2663)*	1,33 (9,59)*
Fosfoguix	390 (1100)*	20 (160)*	60 (300)*	1,42 (4,57)*
Cendres volants	180 (1100)*	100 (300)*	650 (1500)*	1,32 (5,67)*
Guix vermell	14	127	12	0,69
Tionite	814	2584	284	15,73
LF	2846 (3371)*	80 (95)*	105 (133)*	9,9 (11,76)*

Les mostres corresponents a LF, són les dels llots residuals de Flix, les quals s'ha realitzat la mitjana de les concentracions entre els diferents anys, i s'han agafat els valors màxims per realitzar la comparativa. Si comparem les nostres mostres de llots amb l'estudi "*Valorisation of phosphogypsum as building material: radiological aspects*" realitzat per el Centre Nacional d'Investigacions Metal·lúrgiques (CSIC) (Madrid, España) i el Centre d'Investigacions Energètiques, Mediambientals i

Tecnològiques (CIEMAT) (Madrid, España). S'observa que presenten uns valors semblants amb els nostres llots, a exceptuant del ^{226}Ra que com hem dit supera per bastant els límits de la legislació, però s'hauria de determinar si com en el cas del fosfoguix, presenta una disminució gràcies a la dissolució amb la resta de materials que s'empren per el ciment i si, gràcies a aquesta dil·lució de les concentracions, els nostres llots complirien la legislació, com es dona en el cas del fosfoguix del estudi.

5.5. Viabilitat d'exploració econòmica dels llots:

Per determinar la viabilitat d'utilitzar els llots residuals com a font de fluorita en la indústria del ciment blanc, cal tenir en compte diferents aspectes. Primer, cal establir que els llots contenen un 40% de fluorita com hem observat amb la difracció, per tant s'ha de calcular la proporció de llot necessària per addicionar al clinker, tenint en compte que no tot el que addicionem és fluorita i estimar també la proporció que necessitem d'aquesta dintre el clinker.

A la següent taula (taula 12) podem observar els grams de llot que s'han addicionar per un kg de clinker, i la concentració de fluorita que estem introduint al clinker. S'ha realitzat els càlculs tenint en compte l'addició d'un 0,2% fins a un 1% de fluorita, i les concentracions de cru necessàries per addicionar aquestes proporcions de llot.

Taula 12: Concentració dels diferents components per 1 kg de clinker.

Tipus de clinker	Càlcarea 60S (g)	Sorra (g)	Fe_2O_3 (g)	Pisarra (g)	Llot Flix (g)	Fluorita (g)	CRU (%)	LLOT (%)	fluorita incorporada (%)
Clinker-0	980,33	2,4	9,300	4,9	-	-	100	-	-
Clinker-1	970,84	2,39	9,25	4,88	5,1	2,04	99,5	0,5	0,2
Clinker-2	970,35	2,38	9,21	4,85	10,1	4,04	99	1	0,4
Clinker-3	960,86	2,36	9,16	4,83	15,1	6,04	98,5	1,5	0,6
Clinker-4	960,36	2,35	9,11	4,8	20,1	8,04	98	2	0,8
Clinker-5	950,87	2,34	9,07	4,78	25,1	10,04	97,5	2,5	1

S'han agafat de referència les dosificacions de les diferents matèries primes que componen el cru i s'ham fixat en funció d'un conjunt d'índexs que relacionen els continguts dels 4 òxids fundamentals $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ que componen el cru. Els índex emprats per establir els % ha sigut; el grau de saturació de la calç (LSF), el mòdul silícic (M_s) i el mòdul fundent (M_F). (Husillos, N.R. 2012).

Per poder determinar si sortiria viable econòmicament per l'empresa Ercros, la venta d'aquests fangs residuals abans que continuar amb la seva deposició en el Racó de la Pubilla, s'ha agafat com a valor de referència la producció actual a la que treballa la línia de DCP de l'empresa, aquesta genera a l'any al voltant de 70.000t de DCP i té una capacitat màxima de 90.000t anuals. Per establir la quantitat aproximada de residus que genera la planta, es fa servir la següent equivalència: 0,6 tones de fangs residuals humits (45%) per cada tona de DCP. Si es calcula s'obté que per una producció de 70.000 tones de DCP anuals s'obtenen 23.100 tones de fangs residuals secs, seguint la següent equació:

$$70.000t \times 0,6 \text{ fangs } 1 t \text{ DCP } \times 0,55 = 23.100t \text{ de fangs residuals secs.}$$

Si es consideren els mateixos càlculs per la planta treballant a màxim rendiment (90.000t de DCP anuals) s'obtindria que al llarg del any es generarien unes 29.700t de fangs residuals secs. Cal tenir en compte que els valors de les concentracions poden oscil·lar lleugerament d'un any a l'altre depenent de la riquesa de la roca fosfòrica i del ritme de producció al que treballi la planta.

Un cop s'ha obtingut aproximadament la quantitat de llots que es generen anualment a la planta, s'ha de determinar que suposa per a Ercros emmagatzemar aquests residus al Racó de la Pubilla i si surt més viable econòmicament la venta d'aquests llots en front de continuar amb el seu emmagatzematge. El cost per l'empresa per als fangs residuals que produeix és de 5€/t, per tant, si agafem com a valor de referència les 23.100t de fangs residuals secs que generen actualment, dona un cost total de 115.500€/any. Si s'agafa de referència el valor màxim (29.700t) s'obté que el cost es troba a 148.500€/any.

Per tant, un cop establert el cost per l'empresa, cal establir quin seria el benefici si en comptes d'emmagatzemar aquests llots, els hi donés una sortida com a subproducte ric en fluorita. Per fer-ho s'ha tingut en compte la producció mitjana de llots, corresponent a 23.100t/any i l'addició mínima de fluorita (0,2) per observar els beneficis per l'empresa en la situació menys òptima.

Taula 13: Estimació de diferents escenaris del preu/t de fluorita i el seu benefici econòmic. *Preu de venda estimat per l'Estadística minera l'any 2004.

€/t de fluorita:	€/any:
5	46.200
15	138.600
30	277.200
95,7*	884.268

Com es pot observar a la taula 13, si venem la tona de fluorita al mateix preu que l'empresa emmagatzema els llots al Racó de la Pubilla (5€/t), ens trobem que els beneficis obtinguts es troben molt per sota del que paga l'empresa i per tant ens trobaríem amb un marge de benefici econòmic molt baix. Hem analitzat diferents preus perquè al tractar-se d'un subproducte, desconeixem el preu exacte que hauria de tenir, però s'observa que a partir de 15€/t ja comença a tenir un benefici amb un marge més gran. Si s'agafen dades corresponents al preu de venda de la fluorita al mercat espanyol, es trobem davant de l'opció amb el benefici més alt, doncs si es donés sortida al mercat d'aquest producte amb aquest preu ens trobaríem amb un benefici de 884.268/any i a més se li sumaria la xifra els 115.500€ que actualment ha de posar l'empresa per emmagatzemar els residus.

En aquests càlculs no s'estan tenint en compte costos de transport i de possibles tractaments dels fangs residuals.

- **Dil·lució del ^{226}Ra :**

Com s'ha observat a l'apartat anterior de resultats, el nostre residu presenta unes elevades concentracions de ^{226}Ra , el qual suposa un problema perquè supera per molt la legislació de residus NORM. Per reduir la seva concentració i per tant la seva perillositat, es realitza una proposta de dil·lució, doncs com hem vist anteriorment amb el fofoguix, aquest redueix les seves concentracions un cop és addicionat amb la resta de components del clinker. Per tant, s'ha agafat la concentració màxima de ^{226}Ra al llot residual, corresponent a $3371\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ i s'ha recalculat la seva concentració al addicionar-lo amb la resta de components del clinker (taula 14).

Taula 14: Concentració de ^{226}Ra en 1 kg de clinker per les diferents concentracions de llot i de fluorita.

Cru (g)	Fluorita (g)	Llot Flix (g)	^{226}Ra ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)
987,36	2,04	5,10	17,20
986,79	4,04	10,10	34,05
977,21	6,04	15,10	50,90
976,62	8,04	20,10	67,76
967,06	10,04	25,10	84,61

El límit legal per el ^{226}Ra és de $500\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, per tant tenint en compte la màxima addició de llots dins del clinker, podem determinar que el ^{226}Ra al addicionar-lo amb la resta de components del clinker deixarà de presentar un perill i estarà dintre els límits normatius.

Si tornem a recalculer l'índex d'activitat per materials de construcció tenint en compte la dil·lució dels diferents radionúclids dintre el clinker, obtenim un valor d'índex de $I=0,29$ el que suposa una dosi de $0,3\text{ mSv/any}$, per tant el llot és apte per addicionar-lo al ciment ja que no presenta problemes de perillositat i per tant, és viable la seva explotació economica.

5.5.1 Viabilitat de mercat per a la indústria cimentera:

Tenint en compte els paràmetres anteriors, s'han extrapolat aquestes proporcions per diferents escenaris de producció de ciment.

- **A nivell de Catalunya:**

A nivell català la producció de ciment ha caigut molt notablement en els últims anys, fa uns anys enrere hi havia 7 cimenteres en el territori català, actualment només queden tres actives i una d'aquestes funciona només a mig rendiment, per això la producció catalana ha patit una gran davallada respecte a l'any 2007, on es va produir el màxim històric de producció de clinker al territori català, corresponent a 8.000.000 de tones. Una xifra molt superior a la produïda l'any 2015 que es troba en només 3.600.00t.

Taula 15: Comparativa de les tones de llot necessàries per cobrir les necessitats de fluorita per la producció de clinker a Catalunya en diferents anys. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades extretes d'*Oficemen*.

Producció de clinker	Tones de clinker produïdes	CRU (%)	LLOT (%)	fluorita incorporada(%)	Llot de Flix (t)	Fluorita (t)
Producció Cementos Molins Industrial (2015)	2.600.000	99,5	0,5	0,2	13.260	5.304
		97,5	2,5	1	65.260	26.104
Producció Catalunya (any 2015)	3.600.000	99,5	0,5	0,2	18.360	7.344
		97,5	2,5	1	90.360	36.144
Capacitat de producció a Catalunya	5.000.000	99,5	0,5	0,2	25.500	10.200
		97,5	2,5	1	125.500	50.200
Màxim històric de producció a Catalunya (Any 2007)	8.000.000	99,5	0,5	0,2	40.800	16.320
		97,5	2,5	1	200.800	80.320

Si observem la taula 15, s'han agafat per fer l'estimació dels càlculs, els valors de fluorita corresponents al màxim (1% de fluorita incorporada) i el mínim (0,2% de fluorita).

Podem establir que la producció de fangs residuals, podria cobrir les necessitats de producció de ciment de la cementera que actualment més produeix i de tota Catalunya si aquesta seguís produint a la mateixa proporció que l'any 2015 (Cementos Molins Industrial). En cas que la indústria del ciment tornès a produir a la màxima capacitat de producció actual, pràcticament també podria cobrir les necessitats, tenint en compte només els valors per l'addició del 0,2 de fluorita al clinker. En cas que es volgués fer servir els fangs per la producció de ciment blanc, s'hauria d'estudiar un mercat més ampli, doncs en l'actualitat Catalunya no produeix clinker blanc.

- **A nivell d'Espanya:**

A nivell estatal s'ha fet la diferenciació entre la producció de clinker general i el blanc i s'ha comparat la producció de clinker dels últims anys, amb la capacitat de producció de l'estat espanyol, si tornès a revifar la indústria del ciment.

Taula 16: Tones de llot necessaris per la producció de clinker a Espanya l'any 2011 i la capacitat actual de produir clinker a Espanya. Font: Elaboració pròpia a partir de les dades extretes d'*Oficemen*.

Producció Espanya (any 2011)	Tones produïdes	CRU (%)	LLOT (%)	fluorita incorporada(%)	Llot de Flix (t)	Fluorita (t)
Clinker	17.700.000	99,5	0,5	0,2	90.270	36.108
		97,5	2,5	1	444.270	177.708
Clinker blanc	600.000	99,5	0,5	0,2	3.060	1.224
		97,5	2,5	1	15.060	6.024
Capacitat de producció a Espanya	Tones produïdes	CRU (%)	LLOT (%)	fluorita incorporada (%)	Llot de Flix (t)	Fluorita (t)
Clinker	34.000.000	99,5	0,5	0,2	173.400	69.360
		97,5	2,5	1	853.400	341.360
Clinker blanc	1.500.000	99,5	0,5	0,2	7.650	3.060
		97,5	2,5	1	37.650	15.060

Si observem la *taula 16* podem determinar que actualment les cimenteres espanyoles es troben treballant gairebé a la meitat de la seva capacitat de producció. Tot i això, podem observar que les expectatives de mercat a nivell Estatal són més òptimes. Per la producció de clinker de l'any 2011, tot el llot tindria sortida, però si ens centrem en les dades del clinker blanc, en el cas de l'addició de la mínima proporció de fluorita trobem que només una petita fracció del llot es podria reutilitzar al territori espanyol. Unes perspectives que milloren si s'observa la quantitat de llot necessària si es vol addicionar un 1% de fluorita.

Així doncs, si tenim en compte els percentatges obtinguts anteriorment, es poden establir les tones de clinker anuals que podrien cobrir la seva demanda de fluorita amb els fangs residuals generats per l'empresa.

Taula 17: Proporció de les tones de clinker que es podrien generar a partir de la producció de fangs residuals generada per l'empresa i estimant l'addició de fluorita del 0,2%.

Tones de fangs residuals	Tones de fluorita als fangs	Tones de clinker
23.100	9.240	4.529.411
29.700	11.880	5.823.529

S'observa a la taula 17 que la producció mitjana de fangs residuals per l'empresa, serviria per cobrir les necessitats de fluorita de 4.529.411t de clinker, addicionant a la barreja la concentració mínima de fluorita.

Per tant, amb els fangs generats per l'empresa en un any es podria cobrir sobradament la demanda de fluorita de clinker blanc a tota Espanya, inclús si les cimenteres espanyoles treballessin a màxima capacitat de producció. Si ens centrem en la producció més general de clinker, obtindríem que es podria cobrir pràcticament una tercera part de la producció actual de clinker del país.

Caldria estudiar les possibilitats de mercat del nostre residu a nivell Europeu, per veure si a nivell de ciment blanc, les perspectives millorarien respecte a les Estatals.

Capítol IV

6. Conclusions

A continuació es presenten les conclusions que s'han extret al llarg del projecte corresponent als objectius marcats al principi del treball i seguint unes línies estratègiques.

6.1. Variació en les concentracions de massa, metalls i radionúclids

- A través de les anàlisis tèrmiques s'ha pogut observar la variació de la massa en els diferents llots mostrejats. El resultat ha sigut una pèrdua de massa el 16% de mitjana en totes les mostres dels diferents anys, segurament deguda a processos de descarbonatació ja comentats en estudis similars amb ciment.
- La caracterització dels metalls (Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Na, Al, K i Ca) ens ha permès comprovar que la seva concentració es manté, simplement incrementada lleugerament la seva concentració per la pèrdua de massa del llot degut al procés tèrmic.
- La determinació de radionúclids ens ha permès establir que l'activitat d'aquests augmenta lleugerament després de sotmetre'ls al procés tèrmic, a excepció del ^{210}Po . Tots compleixen els límits establerts per la legislació, a excepció del ^{226}Ra , que supera per molt la legislació per els residus NORM i per l'índex de risc radiològic de materials de construcció.

6.2. Eficiència dels mètodes analítics

- El mètode analític de separació per resines d'extracció cromatogràfica (UTEVA) assoleix la separació dels diferents radionúclids d'U, Th i Po per a poder fer la seva determinació independentment.
- Per la determinació dels isòtops del Th, es garanteix millor l'anàlisi pel mètode de detecció seqüencial TBP (amb fase orgànica).
- El mètode utilitzat en la determinació de metalls ha resultat molt eficient, s'ha basat en l'ús de l'espectròmetre de plasma acoblat inductivament (ICP-MS). Gràcies a la seva utilització s'ha pogut calcular les diferents concentracions de metalls abans i després del procés d'elevació de les temperatures.

- Els anàlisi mineralògics es van dur a terme per la tècnica de la difracció de raig X i per l'anàlisi de Rietveld. Aquest anàlisi es van realitzar al *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, (CSIC)*. L'ús d'aquesta tècnica ha resultat molt important en el projecte ja que s'han observat, amb gran precisió, totes les característiques mineralògiques dels llots i per tant s'ha pogut entendre millor la seva composició i la seva variació en la pèrdua de massa.

6.3. Eficiència econòmica del projecte

- El projecte a nivell econòmic és viable, doncs el benefici obtingut per la venda del llot com a font de fluorita per la producció de clinker, ens dona un benefici molt superior al cost d'enmagatzemar els residus al Racó de la Pubilla i per tant seria rentable per l'empresa.

- A l'addicionar el fang residual al clinker, els problemes de perillositat desapareixen, convertint-lo en un producte apte per la seva explotació comercial i segur per la salut humana.

- Les sortides de mercat que tindria aquest producte respecte a la producció de ciment a Espanya, es mostren òptimes tot i la devallada de la producció del ciment soferta a partir de la crisi econòmica, i en el cas concret del ciment blanc, encara que en menor quantitat també trobaria un mercat per explotar i pràcticament es podria reutilitzar en la seva totalitat.

Capítol V

7. Propostes de millora

En aquest capítol es troben les diferents propostes de millora per la reutilització dels llots de la producció de DCP com a additiu en la producció de ciment blanc.

7.1. Línies estratègiques i accions

Pel desenvolupament de les propostes de millora s'han seguit un conjunt de línies estratègiques i dins d'aquestes s'han formulat uns programes que es duran a terme a partir d'unes accions.

1. Estimar la variància en les propietats i composició per la reutilització dels llots.

- i. Acció: Determinar si la reutilització dels llots té afectacions en les propietats del ciment blanc.
- ii. Acció: Estimar el percentatge que suposaria reutilitzar més productes en la línia de producció del ciment blanc.

2. Reutilització dels llots en altres indústries

- i. Acció: Indústria metal·lúrgica.
- ii. Acció: Indústria petroquímica.

3. Estudiar la viabilitat de la venda del producte

- i. Acció: Estudiar la venda del producte a diferents empreses
- ii. Acció: Recerca de subvencions del reciclatge industrial

4. Millorar en les tècniques d'anàlisi

- i. Acció: Realitzar una determinació més exhaustiva de metalls (ICP-MS).

7.2. Fixes d'accions

Línia estratègica		Estimar la variància de les propietats i composició per la reutilització dels llots
Acció	Determinar si la composició dels llots té repercussions en les propietats del ciment blanc.	
Objectius	Observar tots els que les propietats del ciment blanc no s'han vist afectades negativament per la reutilització dels llots en la seva línia de producció.	
Breu descripció	Fer un anàlisi per tal de garantir que les propietats del ciment blanc no s'han vist afectades negativament per l'addició dels llots en comptes de l'additiu habitual de fluorita natural. Comprovar que reacciona correctament davant les proves de resistència, porositat, elasticitat... i que no perd cap propietat o que cap es vegi greument modificada i per tant garantir l'eficiència de la reutilització	
Responsables	Aplicació: Tècnic de la indústria cimentera	
Calendari	Curt termini: < 1 any	
Pressupost	12.000€	
Beneficis esperats	Conèixer exactament quina repercussió dels elements del ciment blanc es pot donar, al afegir els llots.	
Observacions	Possibilitat de que algunes propietats es vegin modificades, i intentar establir un rang de modificacions acceptables per tal de tirar endavant el projecte.	

Línia estratègica	Estimar la variància de les propietats i composició per la reutilització dels llots
Acció	Estimar el percentatge que suposaria reutilitzar més productes en la línia de producció del ciment blanc.
Objectius	Determinar la composició dels elements dels llots i relacionar-los amb els elements de la producció del ciment blanc per augmentar més l'eficiència de la producció, reutilitzant més productes.
Breu descripció	En la difracció de RX i anàlisis de Rietveld es pot veure que en els llots també s'hi poden trobar concentracions d'elements que la indústria cimentera utilitza en la seva producció, podríem mirar si es viable també la reutilització d'aquest i per tant la reducció de les concentracions dels elements que formen el ciment.
Responsables	Aplicació: Tècnic Enginyer Químic
Calendari	Curt termini: < 1 any
Pressupost	10.000€
Beneficis esperats	Conèixer exactament quina reducció dels elements del ciment blanc es pot donar, al afegir els llots, amb la possibilitat reutilitzant més productes i per tant de reduir l'adició natural d'aquests.
Observacions	Les concentracions dels elements com el calci i el silici en els llots no es molt abundant però s'han de tenir en compte alhora intentar reutilitzar el màxim d'elements possibles

Línia estratègica	Reutilització dels llots en altres indústries
Acció	Indústria metal·lúrgica
Objectius	Estudiar la reutilització dels llots en la indústria metal·lúrgica.
Breu descripció	L'estudi de la reutilització dels llots de Flix en la indústria metal·lúrgica, la qual utilitza la fluorita com a fundent en l'elaboració de ferro i acer. La seva principal acció és que ajuda a reduir el punt de fusió del acer, el que permet un important estalvi energètic. Per altre banda, aquesta baix punt de fusió permet que es puguin captar amb major capacitat els sulfurs presents en el l'acer brut, per després separar-los i així obtenir un acer més net.
Responsables	Aplicació: Tècnic Enginyer Químic
Calendari	Mitjà termini: 1-2 anys
Pressupost	15.000€
Beneficis esperats	Reutilització positiva dels llots en el procés de producció de ferro i acer, mantenint les propietats dels metalls, fent més sostenible l'empresa i abaratint els costos de producció.
Observacions	Realització d'anàlisis per saber com reaccionen els llots en aquestes noves condicions de la indústria metal·lúrgica.

Línia estratègica	Reutilització dels llots en altres indústries
Acció	Indústria petroquímica
Objectius	Reutilització dels llots en la indústria petroquímica
Breu descripció	Reutilització en l'indústria petroquímica dels llots, amb alt contingut de fluorita per la acidificació dels pous petrolers, gràcies a l'àcid fluorhídric que permet llimar el llautó, el titani i l'acer inoxidable.
Responsables	Aplicació: Tècnic Enginyer Químic
Calendari	Mitjà termini: 1-2 anys
Pressupost	15.000€
Beneficis esperats	Possibilitat de reutilització dels llots en una indústria tan important com la petroquímica.
Observacions	Estimar la possibilitat de realització d'anàlisis per assegurar la viabilitat del projecte.

Línia estratègica	Estudiar la viabilitat de la venda del producte
Acció	Estudiar la venda del producte a diferents empreses
Objectius	Estudiar les possibles empreses interessades en el producte.
Breu descripció	Per tal d'assegurar la viabilitat del projecte tenir en compte les possibles futures empreses les quals els hi pugui interessar el producte. Cerca tant d'empreses catalanes, espanyoles com europees, ... les quals puguin establir convenis de comerç i de transport del producte.
Responsables	Aplicació: Tècnic ambientòleg, Tècnic en màrqueting
Calendari	Curt termini: < 1 any
Pressupost	5.000€
Beneficis esperats	Recerca de moltes empreses interessades en el producte reutilitzat.
Observacions	Tenir en compte la procedència del producte reutilitzat, les seves característiques i la seva composició.

Línia estratègica	Estudiar la viabilitat de la venda del producte
Acció	Recerca de subvencions del reciclatge industrial
Objectius	Recerca de subvencions que puguin abaratir els costos de les indústries.
Breu descripció	Fomentant així la reutilització dels productes, cercar diverses subvencions que puguin facilitar la recerca d'aquestes, per tal d'extreure'n més beneficis econòmics i així facilitar la seva venda.
Responsables	Aplicació: Tècnic ambientòleg
Calendari	Curt termini: <1 any
Pressupost	5.000€
Beneficis esperats	Recerca de subvencions sobre els residus beneficioses per les indústries que vulguin desenvolupar el projecte.
Observacions	Tenir en compte la procedència del producte reutilitzat, les seves característiques i la seva composició.

Línia estratègica	
Millorar en les tècniques d'anàlisi	
Acció	Realitzar un anàlisi més exhaustiu de metalls (ICP-MS)
Objectius	Realitzar un anàlisi de metalls més acurat mitjançant, l'espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS).
Breu descripció	Analitzar un nombre més gran de metalls i fer-ne rèpliques mitjançant la tècnica d'espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS). Reproduir l'anàlisi tenint en compte els metalls que estan regulats o que tenen més importància en la legislació de producció de ciment, amb la possibilitat de fer-ho mitjançant mostres certificades i així comprovar si els errors del projecte son erros d'instrumentació i no.
Responsables	Aplicació: Tècnic Químic Analític
Calendari	Curt termini: < 1 any
Pressupost	10.000€
Beneficis esperats	Recopilació de noves dades analítiques sobre la composició dels llots i així tenir més informació per la seva reutilització en la indústria cimentera.
Observacions	Importància d'una bona planificació en el moment de l'anàlisi per problemes d'incompatibilitat horària o mal funcionament dels instrumentals analítics (màquines molt sensibles i amb molta precisió).

Capítol VI

8. Referències i bibliografia

1. Abella, G. "Mejora de las propiedades de materiales a base de cemento que contienen TiO₂: propiedades autolimpiantes". Trabajo fin de máster, Universidad Politécnica de Madrid. Setembre, 2015.
2. Annunziats, M. *Radioactivity: Introduction and history*. (2007) Elsevier.
3. Baena Crespo O., Junyent Correas M., Lloret Riera M., Ursul Colomé G. (2016). "Estudi de l'hàbitat de la Perdiu xerra (*Perdix hispaniensis*), la seva presència i les mesures de gestió aplicades a la Vall d'Alinyà". Treball fi de grau. Universitat Autònoma de Barcelona.
4. Casacoverta, N. Naturally Occurring Radionuclides in the Dicalcium Phosphate Industry and their Transfer to Poultry, Doctoral Thesis, 2011.
5. EURATOM, COUNCIL DIRECTIVE 2013/59/EURATOM, laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, (2013).
6. Fernández, F., Gómez, J.M., Lozano, J.C., 1990. Coprecipitation techniques for preparation of high resolution alpha spectrometry sources. In Second International Summer School on low-level measurements of man-made radionuclides in the environment. La Rábida, Huelva. Edit. World Scientific Publishing Co. Singaporc.
7. Ferrer, N. Nivells de metalls pesants a la conca catalana del riu Ebre. Avaluació del risc per a la població i l'ecosistema. Universitat Rovira i Virgili, Tesi doctoral, Tarragona, 2007.
8. Ferrer, N., Domingo J.L. Nivells de metalls al riu Ebre en la comarca de la ribera d'Ebre. Facultat de Medicina i Ciències de la Salut. Reus, 2009.
9. Flynn WW. 1968. The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. Anal. Chim.
10. Grimalt, J., Sanchez-Cabeza, J.A., Palanques, A. i Catalan, J. Estudi de la dinàmica dels compostos organoclorats, pesticides i altres contaminants en els sistemes aquàtics continentals. Barcelona, 2003.

11. Gutiérrez J.L. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2008).
12. Hierro , J.P. Bolivar, F. Vaca, J. Borrego. Behavior of natural radionuclides in surficial sediments from an estuary impacted by acid mine discharge and industrial effluents in Southwest Spain. Journal of Environmental Radioactivity, 2012.
13. Hierro Behavior of radionuclides in estuary affected by industrial wastes and acid mine drainage: the Ría of Huelva. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva.
14. Husillos, N.R, Valorización de residuos de estaciones de tratamiento de agua potable y residual en la industria del cemento. Tesis doctoral, Madrid 2012.
15. IAEA, Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials, Saf. Rep. Ser. 49 (2006).
16. IAEA, Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Ra-dioactive Agency, Vienna. Technical Report Series No.419. (2003).
17. ICPR-105, 2007. International Comission on Radiological Protection. The 2007 Recommendations on Radiological Protection, publication 103.
18. Institut d'estadística de Catalunya "Estadística de los residuos municipales e Industriales"(2015)
19. Kovler K, Haquin G, Manashevov V, Ne'eman E, Lavi N. (2002). "Limitation of radionuclides concentration in building materials available in Israel". Building Environmental; 37, 531–537.
20. Llei 22/2011, del 28 de juliol, residus i sòls contaminats.
21. M. H. Lee and C. W. Lee. Radiochemical analysis of uranium isotopes in soil and sediment samples with extraction chromatography. Talanta 54 (2001) 181-186.
22. Markkanen M. Radiation Dose Assessments for Materials with Elevated Natural Radioactivity. Report STUK-B-STO 32, Radiation and Nuclear Safety Authority STUK, 1995.
23. Mola M. Tesis Doctoral. Desenvolupament de tècniques analítiques per a la determinació de radionúclids. Tarragona, 2013.

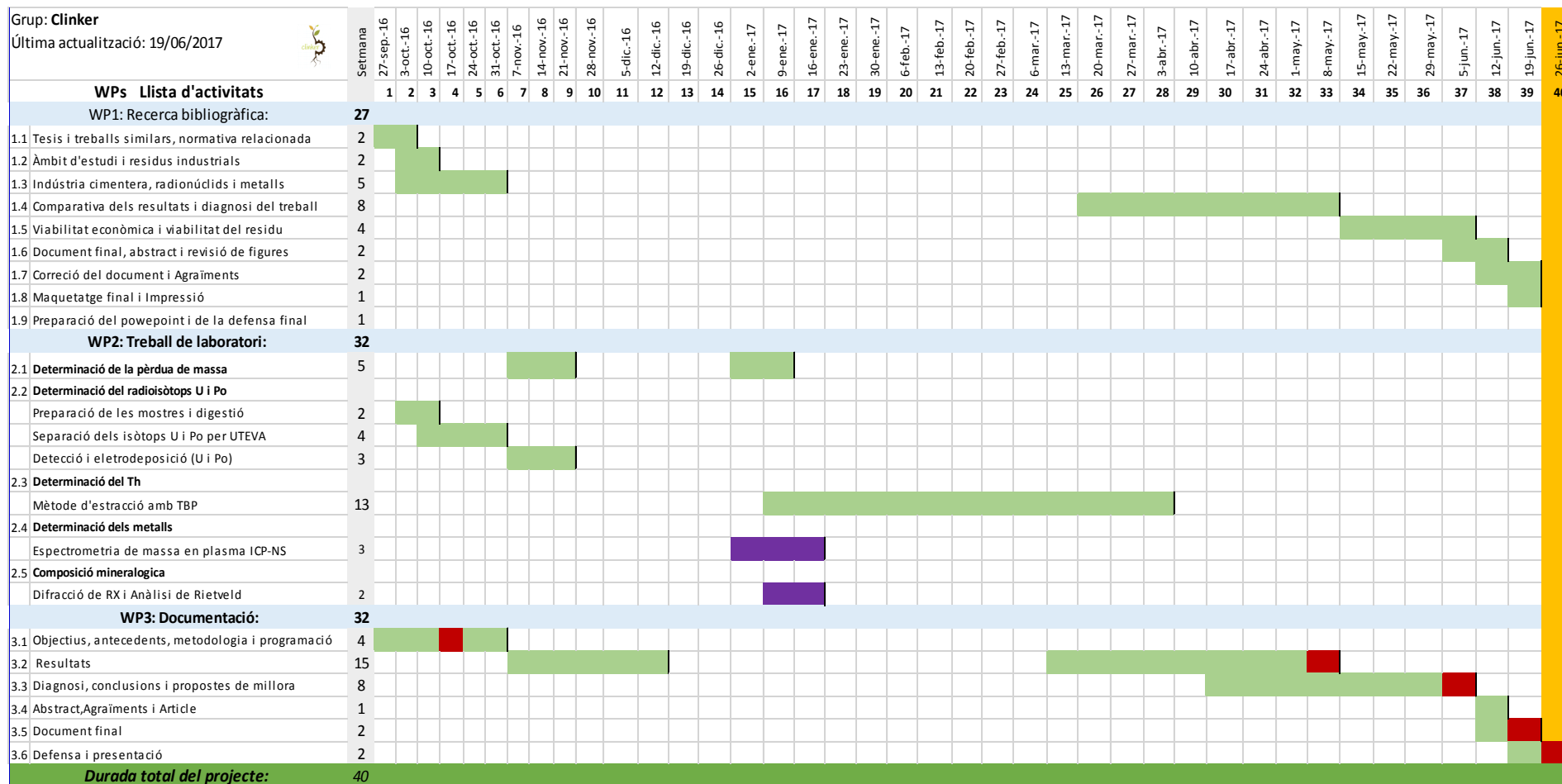
24. Mola, M. Desenvolupament de tècniques analítiques per la determinació de radionúclids. Tesi doctoral. Tarragona, 2013.
25. Mulas D. "Caracterització radiològica i dosimètrica ambiental d'una planta de producció de fosfat bicàlcic". Projecte de fi de carrera de ciències ambientals (2011-2012). Naumov, A.V., "Review of the world market of rare earth metals", Russian Journal of Non- Ferrous Metals, 49 (1), 18-27, 2008.
26. Mustonen R., Pennanen M., Annanmäki M. and Oksanen E. Enhanced Radioactivity of Building Materials. Final report of the contract No 96-ET-003 for the European Commission. Radiation and Nuclear Safety Authority – STUK, Finland, 1997; Radiation Protection 96, Luxembourg, 1999.
27. Office European Comission Report on Radiological Protection Principles concerning the natural radioactivity of building materials, Radiation Protection 112, for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1999.
28. Ordre IET/1946/2013, de 17 d'octubre, per la que es regula la gestió dels residus generats en les activitats que utilitzen materials que contenen radionúclids naturals.
29. Palanques, A., Grimalt, J., Belzunces, M., Estrada, F., Puig, P. i Guillén, J. "Massive accumulation of highly polluted sedimentary deposits by river damming." Barcelona, 2014.
30. Pearce D. W., Turner K. R. Economics of Natural Resources and the Environment, 1989.
31. Reial Decret 1439/2010, del 5 de novembre, "pel qual es modifica el Reglament sobre protecció sanitària contra radiacions ionitzants, aprovat pel Reial Decret 783/2001, del 6 de juliol". Art. 2.4,62 i 63.
32. René, A. Lara-Díaz y Rosa, M. Melgoza-Alemán. Solidificación-Estabilización de Cromo, Níquel y Plomo en una Matriz Sólida de Hormigón Fabricado con Cemento Portland. Mèxic, 2009.
33. Semizhon T., Röllin S., Spasova Y., Klemm E. Journal of Environmental Radioactivity 101 (2010) 385-402



34. UE. "Radiation Protection 112. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of buildings materials", 1999.

Documents tècnics

9. Programació



Activitat completada
 Realització de les defenses
 Anàlisis realitzats per entitats externes

10. Pressupostos

Costos directes					Total
Categoria		Unitat	Preu/Unitat		
Recursos humans	Despeses acadèmics	Matriculació	15 crèdits ECTS	35.77	1.073 €
	Salari (segons COAMB)	Treball de redacció	2 persones x 600h	15€/h	18.000 €
		Treball de laboratori	2 persones x 480h	18€/h	17.280 €
	Transport	Ferrocarril	2 (abonament trimestral)	150€/u.	300 €
Recursos materials	Material inventariable	Microones <i>Mars Xpress</i>	30000€ / 15 anys vida útil	5,5€/dia x (180 dies)	990 €
		Agitador <i>Intelli Mixer RM-2M</i>	700€ / 15 anys vida útil	0,15€/dia x (180 dies)	27 €
		Balança analítica de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i>	1200€ / 15 anys vida útil	0,2€/dia x (180 dies)	36 €
		Balança analítica <i>Mettler ME2002E</i>	500€ / 15 anys vida útil	0,10€/dia x (180 dies)	18 €
		Centrifugadora <i>Megafuge 10</i>	2000€ / 15 anys vida útil	0,40€/dia x (180 dies)	72 €
		Pipetes electròniques	2x 450€ / 10 anys vida útil	0,25€/dia x (180 dies)	270 €
		<i>Autosampler ASX-520</i>	6000€ / 15 anys vida útil	1,10€/dia x (180 dies)	198 €
		<i>Espectrometre alfa Model S570 Genie-200 Alpha Analyst</i>	1400€/15 anys vida útil	0.6 €/dia x (180 dies)	120€
		<i>Espectrometre gamma Model 190</i>	1500€/15 anys de vida útil	0.8 €/dia x (180 dies)	160€
		Espectròmetre de masses <i>ICP-MS</i>	60000 € / 20 anys vida útil	8,2€/dia x (180 dies)	1.476 €
		Difracció Raig X <i>Bruker D8 Advance</i>	6 mostres analitzades	166€/mostra	1.000 €
		Ordinadors	2 ordinadors / 5 anys vida útil	0,35€/dia x (180 dies)	63 €
	Material fungible	Reactius utilitzats	12 reactius diferents	10€/reactiu	120 €
		Material laboratori	-	-	350 €
		Impressió color	2 documents x 120 pàg.	0,4€/pàgina	118 €
		CD's	6 CD's	5€/CD	30 €
		Enquadernació	2 documents	4€/document	6 €
	Total costos directes				
Total costos indirectes (20% costos directes)					8.341 €
Costos directes + costos indirectes					50.048 €
IVA (21%)					10.510 €
TOTAL COST PROJECTE					60.559 €

11. Càlcul de la petjada de carboni

Per tal de dur a terme els càlculs sobre la petjada de carboni d'aquest projecte s'han consultat diverses fonts bibliogràfiques, com la Guia pràctica per al càlcul d'emissions de gasos amb efecte hivernacle de l'Oficina Catalana del Canvi Climàtic (OCCC). Es realitza un càlcul estimat de les emissions dels gasos de l'efecte hivernacle, recollits al Protocol de Kyoto, que fa referència sobretot al diòxid de carboni, el metà, l'òxid de nitrogen, els hidrofluocarburs, els perfluorocarburs i els hexaclorurs de sofre. Tots els càlculs es realitzaran en unitats de Kg de diòxid de carboni equivalent, per tal d'unificar els resultats.

Els principals càlculs realitzats s'han dividit en diferents grups segons el nombre d'emissions: emissions pel transport, emissions pel consum elèctric i per la impressió. Important tenir constància que aquest només seria una estimació de les proporcions d'emissió que pot comportar un estudi com aquest.

- Emissions del transport

Les principals emissions derivades del transport corresponen a la mobilitat cap a la Universitat Autònoma de Barcelona durant la realització del projecte. Gairebé tots aquests trajectes s'han realitzat per mitjans de transport públics com el ferrocarril i l'autobús, reduint així una mica més les emissions que si haguessin sigut en transports privats. També s'han realitzat viatges caminant, sense utilitzar transpots per promoure la sostenibilitat i reduir les emissions.

El transport públic és clau per assolir una mobilitat més sostenible, saludable, segura i equitativa, que redueix els impactes negatius d'un model pensat en un cotxe per a cada conductor. El transport públic forma part de les estratègies urbanes i nacionals més eficaces per organitzar la mobilitat de manera econòmicament més eficient i més respectuosa amb les persones i el medi ambient.

Els viatges que no s'han realitzat amb transport públic, s'han realitzat amb automòbil i en moltes poques circumstàncies. A la taula següent (13) es pot veure representat les emissions generades per aquests transport.

Taula 18: Càlculs de les emissions del transport privat generat al projecte. Dades obtingudes a la fixa tècnica de l'automòbil utilitzat.

Tipus de transport	Combustible	Model de transport	Factor d'emissió (g CO ₂ -km-1)	Distància recorregut (km)	Viatges realitzats	Emissions generades (kg CO ₂ eq)
Automòbil	Gasolina	Toyota Yaris (101 CV)	114	10	10	11,4
FGC	Elèctric	Ferrocarril generalitat Catalunya	34,32	5	30	5,14
Autobús	Gas natural	Generalitat Catalunya	82,72	8	30	19,85
TOTAL						36,39

- Emissions del consum elèctric

Les emissions derivades del consum elèctric engloben tant el consum dels instruments del laboratori, i de la utilització de les instal·lacions com la il·luminació... com el consum dels ordinadors en matèria de redacció del projecte.

Per poder fer aquests càlculs s'ha consultat la potència dels instruments utilitzats en el laboratori tenint en compte les hores d'ús d'aquests. L'Oficina Catalana del Canvi Climàtic proposa el factor d'emissió, mix elèctric per l'any 2016 que és de 308g CO₂-KWh⁻¹. A partir de factors de conversió s'arriba a obtenir les emissions generades al laboratori.

$$(Factor\ d'emissió\ (gCO_2 / KWh) \times h\ ús \times W) / 10^6 = emissions\ en\ Kg\ CO_2eq$$

El càlcul de les emissions per l'ús dels ordinadors s'ha fet mitjançant la potencia de cada model i per mitja de factors de conversió, igual que per la il·luminació de la sala, la qual disposava de 4 fluorescents amb una potencia de 36W cadascun. Les emissions resultants es poden observar en la següent taula (14) que marca el consum elèctric tant dels instruments, ordinadors i il·luminació.

Taula 19: Càlcul de les emissions derivades del consum elèctric

Instrument	Factor Emissió (g CO ₂ -KWh)	Hores d'ús	Potència (W)	Emissions de CO ₂ generades (kg CO ₂ eq)
Ordinador 1	302	600	100	18,48
Ordinador 2	302	600	105.3	19,45
Microones <i>Mars Xpress</i>	302	3	1800	1,66
Balança analítica de precisió <i>Mettler AE 260 DeltaRange</i>	302	4	6	0,01
Balança analítica <i>Mettler ME2002E</i>	302	3	10	0,01
<i>Autosampler ASX-520</i>	302	6	110	0,20
<i>Espectrometre alfa Model S570</i>	302	6	242	0,43
<i>Genie-200 Alpha Analyst</i>	302	6	242	0,43
<i>Espectrometre gamma Model 190</i>	302	6	242	0,43
Espectròmetre de masses <i>ICP-MS</i>	302	6	1100	2,00
Il·luminació	302	480	144	11,48
TOTAL				54,15

- Emissions de la impressió

Els últims càlculs serien els derivats dels processos d'impressió, i s'han realitzat a partir de valors d'emissió de Baena *et al.* 2016, en la taula següent (15) es mostren els diferents valors de les emissions resultants del treball d'impressió.

Taula 20: Càlcul de les emissions procedents de la impressió

Objecte	Factor d'emissió (g CO ₂ /fulls)	Quantitat de fulls	Emissions de CO ₂ generades (kg CO ₂ eq)
Fulls	3	296	0.9
TOTAL			0.9

En conclusió es podria dir que les emissions totals derivades dels desplaçaments, la utilització dels instruments al laboratori, les emissions dels ordinadors i les d'impressió sumen un total de 91,44 kgCO₂eq.

12. Article científic

Reutilització dins el procés de fabricació de ciment dels llots residuals de la indústria de difosfat dicàlcic

Silvia Borrull Riera, Carolina Villa González, Almudena Hierro Gutiérrez*, Jordi Garcia-Orellana*, Cristina Palet Ballús*.

Departament de Física de la Radioactivitat, Universitat Autònoma de Barcelona

ABSTRACT

Actualment existeix una problemàtica per l'acumulació de residus procedents de les indústries de difosfat dicàlcic. Per tal de solucionar-ho es proposa la reutilització d'aquests residus com a additiu en la indústria Cementera per la producció de ciment blanc. El nostre estudi es centra en el cas d'Ercros a Flix. A partir d'anàlisis mineralògics es pot observar que els llots residuals, contenen un 40% de fluorita en la seva composició, fet que va fer plantejar el treball ja que la indústria Cementera addiciona fluorita natural en el procés de fabricació del ciment blanc.

El mètode experimental consisteix en uns anàlisis de caracterització dels llots tant abans com després d'elevat-los a temperatures de 1100°C, que són pròximes al procés de clinkerització en la fabricació de ciment. En els anàlisis de caracterització es determinen principalment els radionúclids de la cadena de semidesintegració de l'²³⁴U, a partir d'espectrometries alfa i gamma. També es determinen els metalls dels llots per anàlisi amb espectrometries de massa en plasma acoblat inductivament (ICP-MS) i la caracterització mineralògica a partir d'anàlisis de difracció de raig X.

El nostre principal objectiu és estudiar la viabilitat de la reutilització dels llots, vigilant que compleixin la normativa de seguretat en temes de residus NORM. També s'analitza la viabilitat econòmica d'aquesta reutilització tenint en compte la producció dels residus i la producció de ciment blanc, tant en mercats autonòmics com estatals.

Keywords

Residus NORM, Difosfat dicàlcic, Clinker, Cement blanc, Reutilització

1. Introducció

Al 2015, només a Catalunya es van generar 3.6 milions de tones de residus industrials, segona la declaració anual de residus industrials (DARI). En aquest aspecte es veu una clara necessitat de potenciar la bona gestió i la reutilització d'aquests residus ja que cada cop disminueixen més les fonts d'energia fòssils i s'han de buscar alternatives pel consum de les matèries primeres (Directiva 2008/98/CE). La reutilització dels residus que es planteja en aquest projecte, són procedents d'indústries NORM, *Naturally Occurring Radioactive Material*, es refereix a tota activitat minera o industrial que tingui el potencial d'augmentar la concentració de radionúclids d'origen natural continguts en el medi mitjançant els seus processos. En particular, aquest estudi es centre en l'avaluació de solucions en la gestió de residus generats en la indústria del fosfat. Aquesta indústria utilitza la roca fosfòrica com a matèria prima, que conté altes concentracions d' ^{238}U ($1500\text{-}1700\text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) en equilibri secular amb els fills. Aquesta indústria, que normalment sol produir 23.100t de residus a l'any. (Casacuberta *et al.*, 2011).

En la producció de ciment s'utilitzen material que poden tenir uns certs nivells de radionúclids, en aquest projecte ens centrarem en la classificació de ciments comuns per la Norma Europa UNE-EN 197-1:2000 on apareix el ciment Portland (Puertas *et al.*, 2015). En el procés de producció d'aquest ciment s'addiciona, entre altres materials, la fluorita. La fluorita és un mineral de la classe dels halurs, que en la fabricació del ciment fa accelerar el procés de clinkerització (procés clau en el qual els materials homogeneïtzats, s'escalfen al forn fins temperatures de l'ordre de $1400\text{-}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, fins a obtenir el clinker).

La quantitat òptima i necessària perquè pugui actuar és del 0.2%. L'interès de l'estudi recau en el ciment blanc, ja que per la seva composició i el seu procés de producció, és el que utilitza una major proporció de fluorita, l'element clau del projecte (Mulas, 2012).

En l'estudi ens centrarem en el cas de l'empresa ERCROS de Flix, una de les empreses líders a nivell de química bàsica a l'Estat Espanyol i en el mercat a nivell internacional. Localitzada a la comarca de Tarragona, es troba molt ben comunicada i pròxima a grans fonts d'energia procedents de la central nuclear d'Ascó. En el projecte ens centrarem en la línia de producció de fosfat bicàlcic.

El resultat de producció és una fracció sòlida, que és alliberada al Racó de la Pubilla (4 km de Flix).

Aquest projecte vol estudiar la possibilitat de reutilització dels fangs, procedents dels residus de la indústria de DCP. (Mutsonen *et al.*, 1999.)

2. Materials i mètodes

Com en la clinkerització s'arriben a temperatures d'uns 1100°C , es van analitzar els canvis en radionúclids, metalls, composició mineralògica i la pèrdua de massa abans i després d'aquests processos tèrmics.

Es van analitzar diferents mostres dels anys 2012, 2015 i 2016. Cada mostra va ser analitzada per duplicat i els resultats estan mostrats com el resultat de la mitjana de les dos rèpliques.

Per l'anàlisi de la composició mineralògica es va utilitzar un difractograma de Raig X (model PW1710, Philips) amb un generador de raig X

d'alta tensió de 4KV i un tub de raig X amb ànode de Cu, que funciona a 40kV i 50mA; de l' institut de Ciències de la Construcció Eduardo Torroja (CSIC) a Madrid.

Pels anàlisis de radionúclids i metalls es van agafar 0.2g de mostra i van ser digerides en un microones amb mescla de 3mL de HF al 40% i 9mL de HNO₃ al 63%.

Els radionúclids es van analitzar per espectrometria alfa i gamma. Per la determinació dels isòtops d'^{238,234}U, ^{230,232}Th i ²¹⁰Po, es van utilitzar dos procediments de separació radioquímica: a) Per mitjà de resines UTEVA i b) Per mitjà un dissolvent orgànic TBP (tributill fosfat). Posteriorment les activitats van ser obtingudes utilitzant un *detector de silici d'implementació iònica* (PIPS).

En el cas dels isòtops ^{226,228}Ra i ⁴⁰K, van ser analitzats per espectrometria gamma, utilitzant un detector de coaxial de germani Super dur (HPGe) (GMX, EG&G ORTEC). Per això es van agafar 100g de mostra en pots de polietilè adequats per la mesura en el detector i van ser segellats durant 3 setmanes per assegurar l'equilibri radioactiu entre el ²⁶⁶Ra i els seus fills. El ²²⁶Ra es va mesurar a través de la línia d'emissió del ²¹⁴Pb (351keV) i el ²²⁸Ra a través del ²²⁸Ac (911keV).

Seguidament es va fer la caracterització dels fangs mitjançant l'espectrometria de massa en plasma acoblat inductivament (ICP-MS) (XSeries 2 ICP-MS) del departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, on es determinaran els metalls. Finalment s'estudiarà la seva estructura cristal·lina per tècniques de difracció de raig X i anàlisis de Rietveld.

Les mostres daten des del 2012, 2015 i 2016, per tant els estudis es basaran en aquestes dates de recol·lecta.

Per tal de determinar els radionúclids s'utilitzarà l'espectrometria alfa pels elements d'^{238,234}U, ^{230,232}Th i ²¹⁰Po i l'espectrometria gamma pels de ^{226,228}Ra.

S'utilitzen diversos mètodes de separació dels radionúclids per l'espectrometria alfa, principalment s'utilitzen les resines d'extracció cromatogràfica (UTEVA) (Casacuberta *et al.*, 1999 i Hierro *et al.*, 2012). També s'utilitza per la detecció dels radionúclids del Th, mètodes de separació orgànica per TBP (tributill fosfat) (Mola, 2013). A continuació es procedeix a la deposició i detecció de les mostres.

3. Resultats i discussió

3.1. Anàlisis tèrmics

Es van realitzar dos anàlisis tèrmics per tal de determinar la pèrdua de massa d'una mostra a diferents temperatures i per poder observar la mitjana de pèrdua de massa del total de les mostres.

La variació de la pèrdua de massa en funció de diferents temperatures, es van escollir les mostres de l'any 2012 i un interval de temperatures entre 300 i 1100°C. Es va poder observar l'augment de la pèrdua de massa en augmentar la temperatura.

En els altres anàlisis del càlcul de la mitjana de pèrdua, a una temperatura de 1100°C (pròxima al procés de clinkerització), es va arribar al 16%. (Taula 1). Aquests fets son deguts a processos de descarbonatació, per tant d'eliminació del CO₂ que contenen les mostres. Aquests estudi es veu

complementat amb la caracterització mineralògica ja que dona informació sobre els components dels llots i per tant es poden observar les reaccions que hi tenen lloc i produeixen la descarbonatació.

Taula 1: Percentatge de la pèrdua de massa durant la calcinació per any de recol·lecció de la mostra.

Identificació mostres:	Pèrdua de massa (%)
LF-2012	16,07
LF-2015	16,30
LF-2016	17,01

3.2. Caracterització mineralògica

Es va realitzar la difracció de raig X per determinar el contingut mineral de la mostra i per comprovar la presència de fluorita. I mitjançant l'anàlisi de Rietveld, es determina el percentatge de cada mineral trobat al fang i així conèixer la quantitat de fluorita present per

determinar així la viabilitat d'aquest estudi.

En la següent figura (Figura 1) es poden observar els diferents components mineralògics de cada mostra de fang, tant abans com després de l'elevació de la temperatura.

El primer que es pot observar és que en tots els anys de mostres apareixen minerals comuns com el quars, la hidroxiapatita, carbohidroxiapatita, la calcita, la cuspidine i materials amorfs. A excepció de l'any 2016 que s'hi troben algunes variàncies respecte els anteriors, ja que apareixen nous minerals com la diposide i l'apatita.

S'observa entre el 35-40% de fluorita, mineral característic pel treball. Al realitzar anàlisi abans i després de sotmetre les mostres a 1100°C, es poden observar les reaccions que hi tenen lloc, com per exemple la formació de diopside a partir de la dolomita, el quars i la calcita. (Vanmarcke *et al.*, 2006).

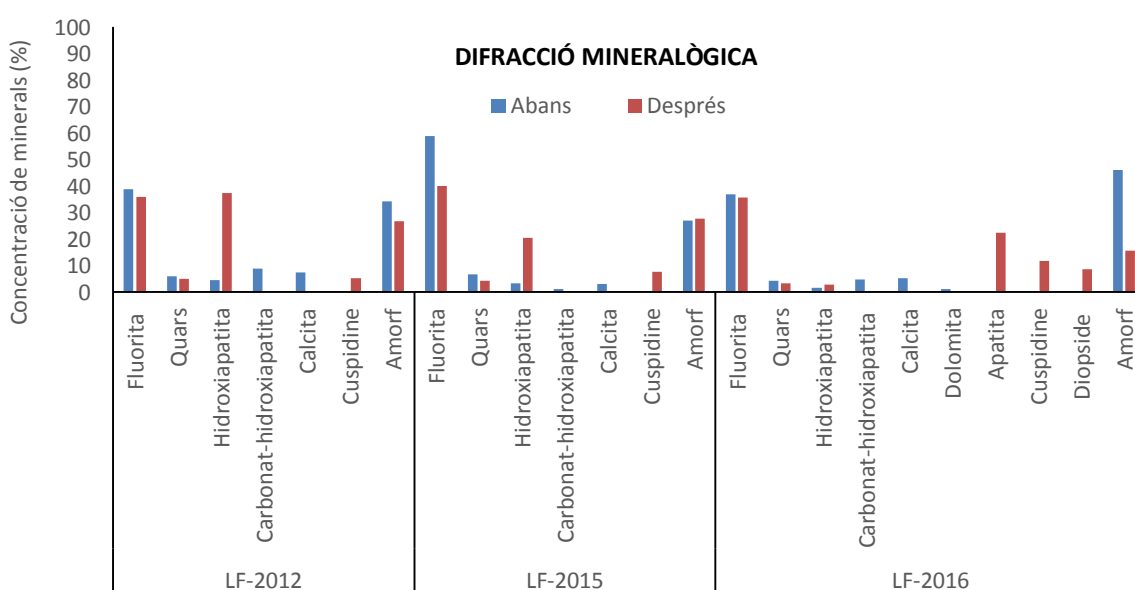


Figura 1: Difracció mineralògica. Caracterització RX.

3.3. Anàlisi de metalls

Els metalls s'han determinat a partir de l'espectrometria de massa en plasma acoblat inductivament (ICP-MS) i s'han dut a terme dos analítiques, unes abans i unes després de l'elevació de les temperatures. Els metalls identificats són: Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Na, Al, K i Ca.

Es pot apreciar que a totes les mostres analitzades, els metalls Na, Al, K i Ca tenen unes concentracions més elevades que la resta. Es podria pensar que totes les variacions romandrien semblants i per tant després de l'elevació de les temperatures, les concentracions dels metalls augmentarien degut als processos de descarbonatació anteriorment descrits. Però en alguns casos trobem variàncies ja que les concentracions disminueixen degut dificultats amb la digestió del material amorf i amb la falta d'homogeneïtat de les mostres. En la figura següent (figura 2), es mostra un exemple dels resultats de l'anàlisi de metalls de l'any 2016.

1.1. Anàlisi de radionúclids

En l'anàlisi de radionúclids es van detectar les diferents activitats dels llots.

Es va poder determinar que la majoria de radionúclids ($^{238,234}\text{U}$, $^{230,232}\text{Th}$, ^{210}Po , ^{228}Ra i ^{40}K) tenen concentracions menors a les màximes que marca la legislació (Ordre IET/1946/2013). Els resultats de l'isòtop d' ^{238}U oscil·len entre els 3000 ± 170 i 3700 ± 150 Bq·kg⁻¹ abans de l'augment de les temperatures i entre 3500 ± 182 i 4500 ± 170 Bq·kg⁻¹, després. La legislació en aquest isòtop marca un límit a 5000 Bq·kg⁻¹, per tant els resultats es troben a nivells inferiors que els valors llindar. En el cas de l' ^{234}U , els resultats van dels 3700 ± 170 i 4600 ± 223 Bq·kg⁻¹ abans i entre 4300 ± 220 Bq·kg⁻¹ i els 5200 ± 203 Bq·kg⁻¹, després de l'anàlisi tèrmic. En aquest isòtop els valors llindar són iguals que l'anterior, amb la peculiaritat que alguns valors propers al límit marcat per la legislació.

CONCENTRACIONS DELS METALLS DELS LLOTS L'ANY 2016

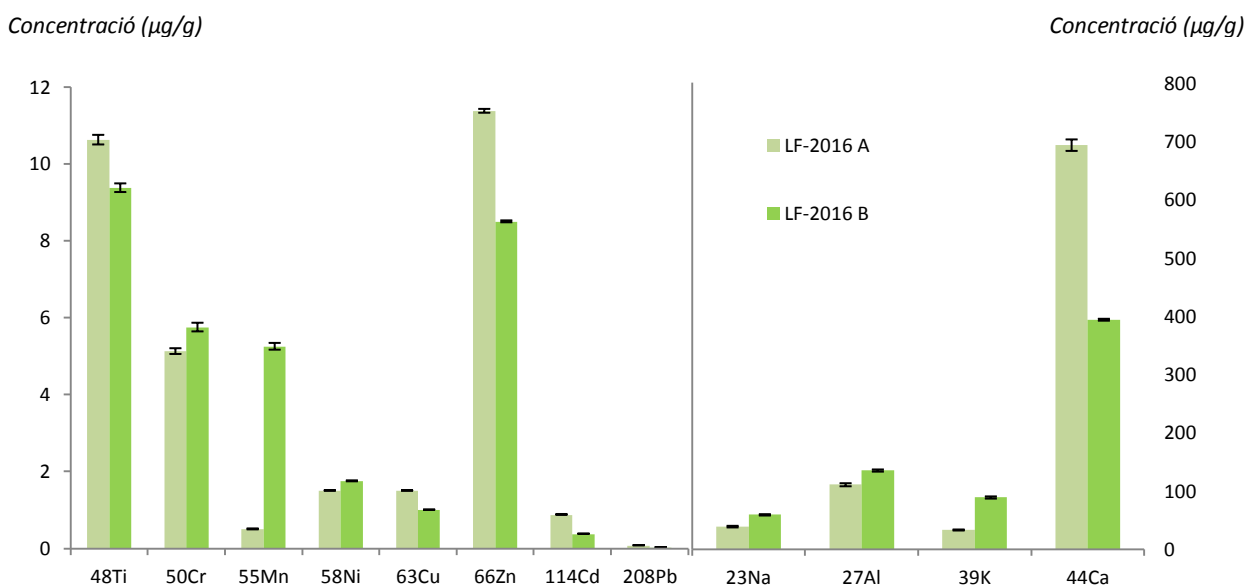


Figura 2: Determinació de metalls per ICP-MS en llots de l'any 2016

Les activitats del radionúclid ^{230}Th oscil·len entre 7600 ± 174 i els 8700 ± 185 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ abans i una mica per sobre en les mostres de després de clinkeritzar, les quals estan entre els 7600 ± 182 i els 9950 ± 217 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. El límit legislatiu marca els 10.000 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ en aquesta radionúclid, per tant els valors entren dins la llei. El ^{210}Po , marca uns valors entre 1000 ± 53 i els 3300 ± 53 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ per les mostres i amb uns valors molt més baixos d'entre 30 ± 2 i 250 ± 11 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ per les mostres després de la incineració. El ^{210}Po té un baix punt de fusió i és un metall força volàtil, això explicaria la seva disminució. L'activitat del ^{232}Th oscil·la entre els 70 ± 8 i els 95 ± 8 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ abans, i una mica per sobre en les mostres de després, entre 70 ± 5 i 120 ± 6 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. El límit es troba als 5000 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, compleix de sobres la legislació, igual que el ^{228}Ra , el qual la seva activitat es troba entre 60 ± 5 i 80 ± 2 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ per les mostres d'abans i entre 50 ± 9 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ i 90 ± 5 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, per després de la incineració, la llei marca el valor estipulat de 1000 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Per últim el radionúclid ^{40}K que també mostra uns valors molt inferiors al

límit de 5000 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Per tant aquestes activitats no influïren en la viabilitat del projecte i no les tindrem tant en consideració, a excepció del ^{226}Ra que té una activitat que sobrepassa el límit de toxicitat. La seva activitat hauria de romandre els 500 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ (segons l'ordre ministerial anterior) i té una activitat entre 2600 ± 33 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ i 3400 ± 41 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ per les mostres abans de patir els processos tèrmics i entre 4000 ± 40 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ i 4900 ± 54 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ per les mostres de després (figura 3). (Lee *et al.*, 2001).

Per tal de solucionar aquests problemes es va proposar la dilució del material, per tal de augmentar la seva massa i disminuir la seva activitat.

1.2. Viabilitat econòmica

Donat que els fangs presenten un percentatge de fluorita del 40% resulta interessant avaluar si la seva venda com additiu als ciment pot resultar beneficis per a l'empresa. Es considera que es pot addicionar un des d'un 0,2% fins a 1% de

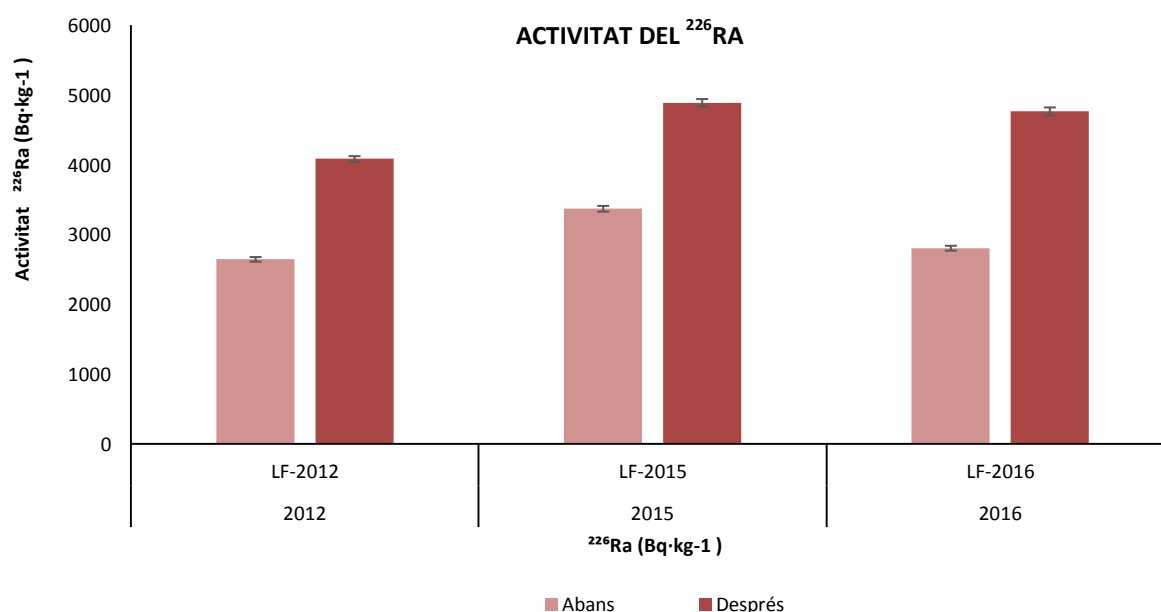


Figura 3: Activitat del ^{226}Ra en les mostres dels diferents anys, abans i després de la incineració a 1100°C ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)

fluorita al clinker, si tenim en compte que l'empresa produeix unes 70.000 tones de fangs a l'any que representen un total de 23.100 tones de fangs secs, si considerem que l'empresa té una despesa de 5€/tona, representa per a l'empresa una despesa de 115.500 €/any.

Tenim en compte el preu de la fluorita, si el preu de mercat es de 5 €/tona no es produeix un benefici per part de l'empresa, només si el preu estés al voltant de 15€/tones es podria considerar que l'empresa tindria beneficis.

2. Conclusions

En la caracterització del llocs es pot observar que un dels punts febles per a la seva realització és l'elevada activitat que presenten, sobretot referent al ²²⁶Ra.

Els estudis demostren que els llocs poden ser emprats com additius en la producció de ciment, degut principalment a la seva elevada concentració de fluorita, però tenint en compte les limitacions per l'activitat.

Des del punt de vista econòmic el procés és viable depenent del preu de la fluorita, donat que per obtenir beneficis l'empresa el cost ha de superar els 15€/tona.

References

Ordre IET/1946/2013, de 17 d'octubre, per la que es regula la gestió dels residus generats en les activitats que utilitzen materials que contenen radionúclids naturals.

Casacoverta, N. Naturally Occurring Radionuclides in the Dicalcium

Phosphate Industry and their Transfer to Poultry, Doctoral Thesis, 2011.

Hierro, A. Behavior of radionuclides in estuary affected by industrial wastes and acid mine drainage: the Ría of Huelva. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva.

Mulas D. "Caracterització radiològica i dosimètrica ambiental d'una planta de producció de fòsfat bicàlcic". Projecte de fi de carrera de ciències ambientals (2011-2012). Naumov, A.V., "Review of the world market of rare earth metals", Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 49 (1), 18-27, 2008.

Mola M. Tesis Doctoral. Desenvolupament de tècniques analítiques per a la determinació de radionúclids. Tarragona, 2013.

Vanmarcke H., Paridaens J., Froment P., Cauteren J., Timmermans C., Cossemans C. and Sassi F. Identification and characterization of NORM industries in Belgium. 2006.

M. H. Lee and C. W. Lee. Radiochemical analysis of uranium isotopes in soil and sediment samples with extraction chromatography. Talanta 54 (2001) 181-186.

Mustonen R., Pennanen M., Annamäki M. and Oksanen E. Enhanced Radioactivity of Building Materials. Final report of the contract No 96-ET-003 for the European Commission. Radiation and Nuclear Safety Authority – STUK, Finland, 1997; Radiation Protection 96, Luxembourg, 1999.

Puertas F., Alonso M., Torres.Carrasco M., Rivilla P., Gasco C., Yagüe L., Suárez J.A. and Navarro N. Radiological characterization of anhydrous/hydrated cements and geopolymers.